

Epitaktische Heterostrukturen aus dotierten Manganaten

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Jürgen Klein

aus Monheim

Köln 2001

Berichterstatter:

Prof. Dr. R. Gross
Prof. Dr. H. Micklitz

Vorsitzender der Prüfungskommission:

Prof. Dr. L. Bohatý

Tag der mündlichen Prüfung:

16.11.2001

Abstract

It is well known that the physics of the hole doped perovskite manganites is determined by a complex interplay of structural, magnetic, electronic, and orbital degrees of freedom. The structural degrees of freedom can be assessed by pressure experiments. While hydrostatic pressure is isotropic, biaxial pressure can be realised in epitaxial thin films. The aim of this work is the investigation of the influence of biaxial strain on the other degrees of freedom in the system $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ ($D=\text{Ca}, \text{Ba}$).

In this thesis, a careful study of the structural, electronic, and magnetic properties of coherently strained $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO) thin films and LCMO/ $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LBMO) heterostructures on SrTiO_3 and NdGaO_3 substrates is presented. The heterostructures are useful to investigate the direction dependence of the electric transport properties of the strained films. The films are grown using pulsed laser deposition (PLD). Using a special high-pressure reflection high energy electron diffraction (RHEED) system, the growth can be monitored even at high oxygen pressure used for oxide thin film deposition. X-ray diffraction (XRD) and reflectivity, high resolution electron microscopy (HREM), atomic force microscopy (AFM), and RHEED show that the investigated epitaxial thin films grow coherently strained in a layer-by-layer growth mode.

The coherently strained $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ thin films and LBMO/LCMO/LBMO heterostructures on SrTiO_3 substrates show an unusual direction dependence of the electrical transport properties. For transport perpendicular to the substrate induced strained plane, insulating behavior associated with non-linear current-voltage characteristics is observed. By applying a high magnetic field or a high current, a low-resistance state can be induced. This results can be interpreted in terms of an anisotropic groundstate with canted antiferromagnetic order in coherently strained $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ thin films, consistent with the observed strongly reduced saturation magnetization. The investigation of the heterostructures with different LCMO thickness show that transport anisotropy is an intrinsic property of coherently strained LCMO thin films.

Kurzzusammenfassung

Die dotierten perowskitischen Manganate zeigen ein komplexes Wechselspiel zwischen strukturellen, magnetischen, elektronischen und orbitalen Freiheitsgraden. Die strukturellen Freiheitsgrade können mittels Druckexperimenten manipuliert werden. Während hydrostatischer Druck isotrop wirkt, kann in epitaktischen dünnen Filmen biaxialer Druck realisiert werden. Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses von biaxialen Verspannungen auf die anderen Freiheitsgrade in den Systemen $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ ($\text{D}=\text{Ca}, \text{Ba}$).

In dieser Arbeit werden die strukturellen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften der kohärent verspannten $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO) Filme und LCMO/ $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LBMO) Heterostrukturen, die auf SrTiO_3 und NdGaO_3 Substraten aufgewachsen wurden, studiert. Die Heterostrukturen sind dabei besonders für die Untersuchung der Richtungsabhängigkeit der elektrischen Transporteigenschaften der verspannten Filme geeignet. Die Filme wurden mit gepulster Laser-Deposition (PLD) hergestellt. Trotz der hohen Sauerstoffdrücke, die während des PLD-Prozesses benötigt werden, kann das Wachstum mittels eines speziellen Hochdruck **R**eflection **H**igh **E**nergy **E**lectron **D**iffraction (RHEED) Systems beobachtet werden. Röntgenuntersuchungen, Röntgenreflektivitätsmessungen, hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie und RHEED zeigen, dass die Filme kohärent verspannt und in einem Lage-für-Lage-Modus wachsen.

Die kohärent verspannten $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ Filme und die LBMO/LCMO/LBMO-Heterostrukturen auf SrTiO_3 Substraten zeigen eine ungewöhnliche Richtungsabhängigkeit im elektrischen Transport. Beim Transport senkrecht zu den vom Substrat verspannten Ebenen zeigen sich ein isolierendes Verhalten und nicht-lineare Strom-Spannungs-Kennlinien. Durch ein hohes Magnetfeld oder durch große Ströme kann die Probe in einen niederohmigen Zustand geschaltet werden. Dieses Verhalten kann durch einen gekippten antiferromagnetischen Grundzustand im kohärent verspannten $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ Film erklärt werden. Diese Erklärung stimmt auch mit der reduzierten Sättigungsmagnetisierung in den verspannten Filmen überein. Die Untersuchung an Heterostrukturen mit verschiedenen dicken LCMO-Lagen zeigen, dass die Transportanisotropie eine intrinsische Eigenschaft der kohärent verspannten Manganate ist.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Eigenschaften der dotierten Manganate	5
2.1	Struktur von $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ ($D=\text{Ca, Sr, Ba}$)	5
2.2	Mn^{3+} und Mn^{4+} im Festkörper	6
2.3	Jahn-Teller-Effekt	8
2.4	Austauschwechselwirkungen	8
2.4.1	Superaustausch	9
2.4.2	Doppelaustausch	12
2.5	Phasendiagramme	13
2.6	Weitere Modelle	14
2.7	Einfluss von biaxialen Verspannungen	17
3	Laser-Depositions-System	21
4	Substratbehandlung	23

5	Reflection High Energy Electron Diffraction	25
5.1	Hochdruck-RHEED	25
5.2	Entstehung eines RHEED-Bildes	28
5.3	Streutheorie	31
5.4	Zusammenhang RHEED-Bild und Oberflächenmorphologie	32
5.5	RHEED-Oszillationen	35
5.5.1	Einfluss des Elektroneneinfallwinkels	37
5.5.2	Phase der RHEED-Oszillationen	39
5.5.3	Theoretische Modelle der RHEED-Oszillationen	41
5.5.4	Stufenwachstum	43
5.5.5	Erzwungenes Lagenwachstum	45
6	Röntgenuntersuchung	47
6.1	Messung der Film-Gitterkonstanten	48
6.2	Bestimmung der <i>in-plane</i> -Gitterkonstanten	50
6.3	Röntgenuntersuchung an $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ Filmen verschiedener Dicke	54
6.4	Röntgenreflektivität	57
6.4.1	Brechung und Totalreflexion von Röntgenlicht	57
6.4.2	Bestimmung der Filmdicke	60
6.4.3	Reflektivität von Röntgenlicht	61
6.5	Messungen an Heterostrukturen	62
7	Probenstrukturierung	67

8	Transporteigenschaften verspannter Manganatfilme	71
8.1	Gitterkonstanten von verspannten Manganaten	71
8.2	Magnetisierungsmessungen	72
8.3	Magnetisierungsmessungen an LCMO-Filmen verschiedener Dicke	74
8.4	Widerstand verspannter Manganatfilme	77
8.5	Anisotroper Widerstand in verspannten LCMO-Filmen	80
8.5.1	Widerstandsverhalten bei tiefen Temperaturen	81
8.6	Anisotroper Widerstand in verspannten LBMO-Filmen	83
9	c-Achsen-Widerstand von Heterostrukturen	89
9.1	Stromverteilung	91
9.2	Vergleich von Magnetisierung und Widerstand	94
9.3	Magnetoresistiver Effekt	95
9.4	Hysteresis im Magnetowiderstand	96
9.5	Stromabhängigkeit des magnetoresistiven Effekts	98
9.6	Widerstandsschalten durch hohe Ströme	104
9.7	Tunnelmagnetowiderstand in Manganat-Heterostrukturen	105
10	Diskussion der Widerstandsmessungen	107
11	Zusammenfassung	113

Kapitel 1

Einleitung

Die dotierten Manganate $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ ($D=\text{Ca, Sr, Ba}$), die bereits seit Mitte der 50er Jahre bekannt sind, erlangten durch die Entdeckung ihrer großen Widerstandsabnahme in einem äußeren Magnetfeld großes Interesse in der Festkörperphysik. So berichteten Kusters *et al.*, Helmholt *et al.* und Jin *et al.* Ende der 80er, Anfang der 90er Jahre von dieser Widerstandsabnahme [1, 2, 3]. Dieser Effekt wurde *Colossal Magneto Resistance* (CMR) genannt, um zu verdeutlichen, dass die Widerstandsabnahme größer als bei den *Giant Magneto Resistance*-Systemen (GMR) ist¹. Der GMR-Effekt wurde wenige Jahre vor dem CMR entdeckt [4, 5]. Im Gegensatz zu den GMR-Systemen stellt bei den CMR-Materialien der magnetoresistive Effekt eine intrinsische Festkörpereigenschaft dar, während es sich bei den GMR-Systemen um eine Grenzflächenerscheinung handelt. Bei beiden Effekten spielt der Spin des Elektrons bzw. die magnetischen Eigenschaften der Materialien eine entscheidende Rolle für die elektrischen Transporteigenschaften. Daher spricht man auch von Spinelektronik bzw. Magnetoelektronik [6]. In dieser Arbeit werden unter anderem Heterostrukturen aus dotierten Manganaten untersucht. Es liegt dann eine zu den GMR-Systemen ähnliche Struktur vor, nur dass statt der Metalle CMR-Materialien verwendet werden. Eine interessante Fragestellung ist dabei, ob dann Grenzflächeneffekte oder die intrinsischen Eigenschaften der Manganate den elektrischen Transport dominieren.

Durch die starke Elektron-Phonon-Wechselwirkung in den dotierten Manganaten sind ihre physikalischen Eigenschaften stark von Verspannungen abhängig [7, 8]. So wird mit der Dotierung unterschiedlich großer Ionen das System isotrop verspannt, was zu drastischen Änderungen in den magnetischen und elektrischen Transporteigenschaften führt [9]. Biaxiale Verspannungen lassen sich in das System einbringen, indem das Material epitaktisch auf ein geeignetes Substrat aufgewachsen wird. Die Abhängigkeit der Curie-Temperatur und der Leitfähigkeit

¹GMR-Systeme sind Multilagen aus magnetischen und unmagnetischen Metallen, z.B. Kombination Fe und Cr oder Co und Cu.

vom verwendeten Substrat wurde bereits von vielen Gruppen untersucht. Bisher unberücksichtigt blieb, dass sich durch diese biaxiale Verspannung eine Anisotropie im Kristallgitter ergibt. Dies hat dann auch eine Anisotropie im elektrischen Transport zur Folge. Diese Anisotropie wird in dieser Arbeit zum ersten mal experimentell untersucht.

Beim epitaktischen Aufwachsen der Manganate auf einem geeignetem Substrat entsteht eine Verspannung der Art, dass die a - b -Achsen des Manganatfilms auseinander (zusammen) gezogen werden und dadurch die c -Achse verkleinert (vergrößert) wird. Wenn das Substrat kubische Symmetrie besitzt, entsteht im Film eine tetragonale Verzerrung. Durch diese tetragonale Verspannung entsteht eine Anisotropie im Gitter, die durch die starke Kopplung der Ladungs-, Spin- und orbitalen Freiheitsgrade an das Gitter zu einer Anisotropie in den Magnetotransporteigenschaften führt. Fang *et al.* führten theoretische Berechnungen zu tetragonalen Verzerrungen in dotierten Manganaten durch, die solch eine Anisotropie im elektrischen Transport voraussagten. Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen bestätigen diese Rechnungen (Kapitel 8 und 9).

Um den Widerstand eines typischerweise 50 nm dicken Films in c -Achsen-Richtung (parallel zur Filmnormalen) zu messen, müssen die Filme entsprechend strukturiert werden, dies ist in Kapitel 7 beschrieben. Es zeigt sich, dass $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ / $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ / $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ Heterostrukturen zum Ausmessen des c -Achsen-Widerstandes besonders gut geeignet sind, da der Widerstand von unverspanntem $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ um mehrere Größenordnungen kleiner als der von verspanntem $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ist, was zu einer homogenen Stromverteilung durch die zu untersuchende $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ Schicht führt (Kapitel 9.1). Weiter ist es durch die Heterostrukturen möglich nachzuweisen, dass es sich bei den gemessenen Effekten um eine intrinsische Eigenschaft der verspannten Manganatlage handelt, da die Effekte mit der Dicke der verspannten Lage skalieren. Neben der homogenen Stromverteilung besitzen die Heterostrukturen den Vorteil, dass auch sehr dünne Filme (< 10 nm) untersucht werden können.

Um den Einfluss von Verspannungen zu studieren, muss das Wachstum und die Kristallstruktur der Manganat-Filme detailliert untersucht werden. Sämtliche Filme in dieser Arbeit wurden mit gepulster Laser-Ablation (PLD, *engl. pulsed laser deposition*) hergestellt. Ein Standardwerkzeug zur Untersuchung des Filmwachstums ist **R**eference **H**igh **E**nergy **E**lectron **D**iffraction (RHEED). Dies kann aber zur Untersuchung des Wachstums von oxidischen Filmen, die mittels PLD hergestellt werden, nicht direkt eingesetzt werden, da der Herstellungsprozess zum Einbau von Sauerstoff bei einem O_2 -Partialdruck von typischerweise 200 mTorr (26 Pa) durchgeführt wird, wodurch die Reichweite der Elektronen auf wenige Zentimeter reduziert wird. Erst der Einsatz eines speziellen Hochdruck-RHEED-Systems ermöglicht diese Untersuchungen [10]. Mit dieser Methode lassen sich dann der Wachstumsmodus, die Filmdicke und die Beschaffenheit der Oberfläche

analysieren (siehe Kapitel 5). Aus der Analyse eines RHEED-Bildes kann man auf die Oberflächenbeschaffenheit schließen. Dies wird mit den Ergebnissen der Rasterkraftmikroskopie (AFM²) verglichen. Das Standardwerkzeug zur Analyse der Kristallstruktur ist die Röntgendiffraktometrie (Kapitel 6). Neben der Kristallstruktur lassen sich mit dieser Methode auch Aussagen über Lagendicke und Grenzflächenrauigkeit treffen. Die Dicke der einzelnen Lagen lässt sich über die RHEED-Oszillationen (Kapitel 5.5) bereits während des Wachstums bestimmen. Diese Informationen, die aus den RHEED-, AFM- und Röntgenmessungen gewonnen werden, sind zur Auswertung von Magnetisierungs- und Widerstandsmessungen nötig.

In **Kapitel 2** werden einige, für diese Arbeit wichtige Eigenschaften der dotierten perowskitischen Manganate diskutiert. In **Kapitel 3** findet sich eine kurze Vorstellung des Laser-Depositions-Systems. In **Kapitel 4** wird die chemische Vorbehandlung der Substrate, auf denen die Filme epitaktisch aufgewachsen werden, vorgestellt. Die AFM-Aufnahmen der Substratoberflächen zeigen den Qualitätsunterschied von behandelten und unbehandelten Substraten. In **Kapitel 5** wird das Hochdruck-RHEED-System vorgestellt. Damit lassen sich die Filmoberfläche und der Wachstumsmodus *in situ* analysieren. Ein besonderes Augenmerk gilt den RHEED-Oszillationen, mit denen sich die Anzahl der gewachsenen Monolagen abzählen lassen. In **Kapitel 6** werden die Röntgenuntersuchungen vorgestellt, die zur Strukturanalyse unabdingbar sind. Dabei liefert die Röntgenreflektivität Informationen über Lagendicken und Grenzflächenrauigkeiten von einfachen Filmen und Heterostrukturen. In **Kapitel 7** wird die Strukturierung der Proben zur Vermessung des *c*-Achsen-Widerstandes beschrieben. In **Kapitel 8** werden die Widerstandsmessungen in *a-b*-Richtung und *c*-Richtung sowie Magnetisierungsmessungen an einfachen Manganatfilmen gezeigt. In **Kapitel 9** werden diese Messungen für Heterostrukturen vorgestellt. In $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ / $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ / $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ Heterostrukturen kann dabei der Einfluss der Dicke der $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ Lage gezielt untersucht werden. In **Kapitel 10** werden die erzielten Ergebnisse von Kapitel 8 und 9 diskutiert. In **Kapitel 11** folgt eine Zusammenfassung.

²AFM = Atomic Force Microscope

Kapitel 2

Eigenschaften der dotierten Manganate

Die ersten Untersuchungen an dotierten Manganaten wurden 1950 von G.H. Jonker und J.H. van Santen [11, 12] durchgeführt. Sie stellten fest, dass LaMnO_3 durch Dotierung mit den Erdalkalimetallen Ca, Sr, Ba von einem antiferromagnetischen Isolator in einen ferromagnetischen Leiter übergeht. Ende der 80er, Anfang der 90er Jahre rückte diese Materialklasse wieder in den Mittelpunkt des Interesses, da bei ihnen eine starke Abnahme des Widerstandes in einem äußeren Magnetfeld entdeckt wurde [1, 2, 3]. Dieser Effekt wird als *Colossal Magneto Resistance* (CMR) bezeichnet. Seit der Entdeckung des CMR wurde eine Vielzahl an Untersuchungen an dieser Materialklasse vorgenommen. Einen guten Überblick findet man in [13, 14, 15, 16]. Da dieses Themengebiet sehr umfangreich ist, seien an dieser Stelle nur einige, für diese Arbeit wichtige Eigenschaften der Manganate beschrieben.

2.1 Struktur von $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ ($D=\text{Ca, Sr, Ba}$)

$\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ ($D=\text{Ca, Sr, Ba}$) besitzt Perowskit¹-Struktur (siehe Abb. 2.1). Dabei sitzt Mangan in der Mitte der Einheitszelle und ist von sechs Sauerstoffionen in einem Sauerstoff-Oktaeder umgeben.

Nach V.M. Goldschmidt [17] besitzt ein Material der Strukturformel ABX_3 Perowskitstruktur, wenn für den Toleranzfaktor T gilt:

$$T = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \approx 1 \quad (2.1)$$

¹Diese Struktur ist benannt nach dem Mineral Perowskit (CaTiO_3).

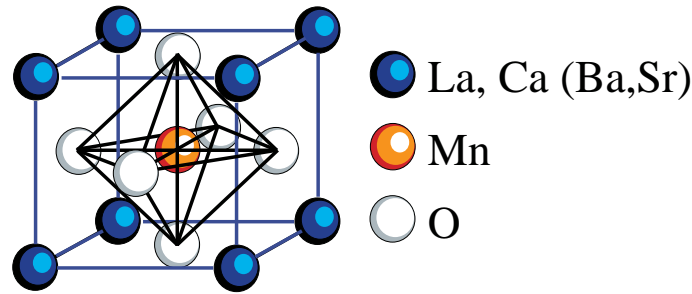


Abbildung 2.1: Perowskitstruktur

Dabei stellen r_A , r_X und r_B die empirischen Ionenradien dar. Bei einer Dotierung gibt r_A den Mittelwert der Ionenradien von Lanthan und Kalzium (Ba, Sr) an. Die Bedingung (2.1) sagt gerade, dass die Ionenabstände \overline{AX} zu \overline{BX} ungefähr im Verhältnis $\sqrt{2} : 1$ stehen. Mit abnehmendem Toleranzfaktor ändert sich die Gitterstruktur von kubisch ($T = 1$) in eine rhomboedrische ($0,96 < T < 1$) und dann in eine orthorhombische Struktur ($T < 0,96$) [15]. Diese Strukturen sind in Abbildung 2.2 dargestellt. Dabei verdrehen sich die Sauerstoffoktaeder. Eine

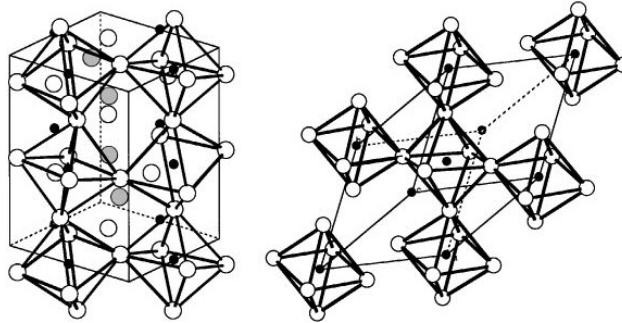
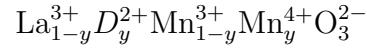


Abbildung 2.2: Orthorhombische und rhomboedrische Einheitszelle (aus [15]).

Rotation um die kubische $[110]$ Achse führt zur orthorhombischen $Pbnm$ Struktur, wie sie in GdFeO_3 vorliegt. Eine Rotation um $[111]$ führt zur rhomboedrischen $R\bar{3}c$ Struktur, wie sie in LaAlO_3 vorliegt [18].

2.2 Mn^{3+} und Mn^{4+} im Festkörper

In $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ ($D=\text{Ca, Sr, Ba}$) liegt Sauerstoff als O^{2-} und Lanthan als La^{3+} vor. Das Erdalkaliumatom ist zweifach positiv geladen und demnach liegt Mangan zu einem Anteil von $(1 - y)$ als Mn^{3+} und zu einem Anteil von y als Mn^{4+} vor. Es ergibt sich also insgesamt die Summenformel:



Dabei ist die gemischte Valenz des Mangans ein wesentlicher Faktor für die physikalischen Eigenschaften dieses Materials.

Mangan besitzt die Elektronenstruktur $[\text{Ar}]3d^54s^2$, Mn^{3+} $[\text{Ar}]3d^4$ und Mn^{4+} $[\text{Ar}]3d^3$. Die verschiedenen $3d$ -Orbitale sind allerdings im Festkörper nicht mehr energetisch gleichwertig. Die Elektronen der $3d$ -Schale spüren das inhomogene elektrische Feld der sie umgebenden Ionen; im wesentlichen sind dies die sechs Sauerstoffionen. Dieses elektrische Feld wird Kristallfeld genannt. Die d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} Orbitale befinden sich auf den Achsendiagonalen und sind dadurch weiter von den Sauerstofforbitalen entfernt (siehe Abb. 2.3).

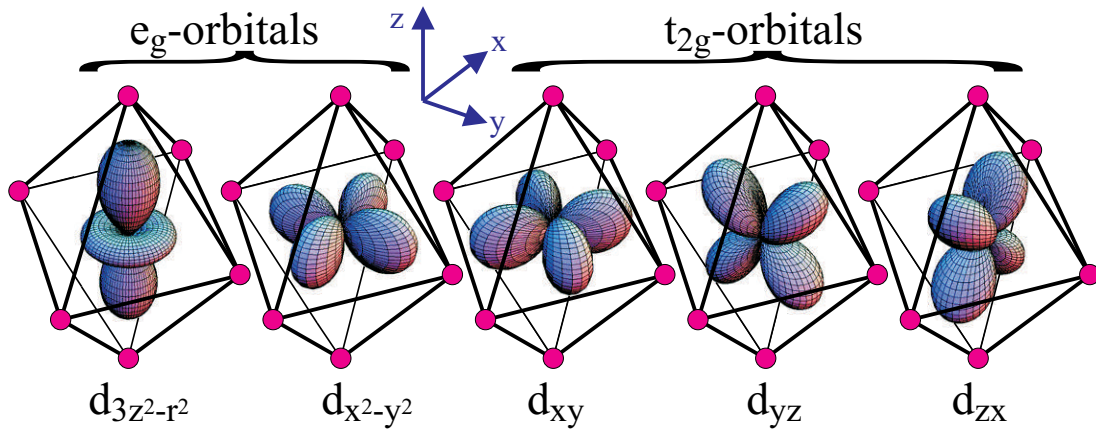


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der $3d$ -Orbitale (aus [8]). Die roten Punkte geben die Position der Sauerstoffionen an.

Diese drei Orbitale liegen energetisch tiefer als die $d_{3z^2-r^2}$ - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale, da die Coulombabstoßung durch den größeren Abstand zu den Sauerstoffionen geringer ist. Die Orbitale d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} werden als t_{2g} -Orbitale (t=tripelentartet), die Orbitale $d_{3z^2-r^2}$ und $d_{x^2-y^2}$ als e_g -Orbitale (e=entartet) bezeichnet. (g steht für gerade Symmetrie; 2 für eine zweizählige Symmetrieachse [19]).

Bei Mn^{4+} werden die drei t_{2g} -Orbitale gemäß der ersten Hundschen Regel mit Elektronen gleicher Spinrichtung gefüllt. Bei Mn^{3+} besetzt das vierte Elektron ein e_g -Orbital, da der Energieverlust bei einer Spinpaarung größer wäre als der Energieverlust durch die Besetzung des im Vergleich zu t_{2g} höher liegenden e_g -Orbitals. Wegen der großen Hundschen Kopplungsenergie von 2-3 eV [15] liegt also der *high spin* Zustand vor.

2.3 Jahn-Teller-Effekt

Der Jahn-Teller-Effekt besteht darin, dass in einem Festkörper durch eine Verzerrung des Gitters die orbitale Entartung eines Ions aufgehoben wird [20]. Bei Mangan in $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ ($D=\text{Ca, Sr, Ba}$) bedeutet dies, dass das Mn^{3+} den ihn umgebenden Sauerstoff-Oktaeder verzerrt. Dabei wird die z -Achse des Sauerstoff-Oktaeders auseinander gezogen und somit die vier Sauerstoffionen auf der x - und y -Achse näher an das Manganion herangeführt (siehe Abb. 2.4 rechts).

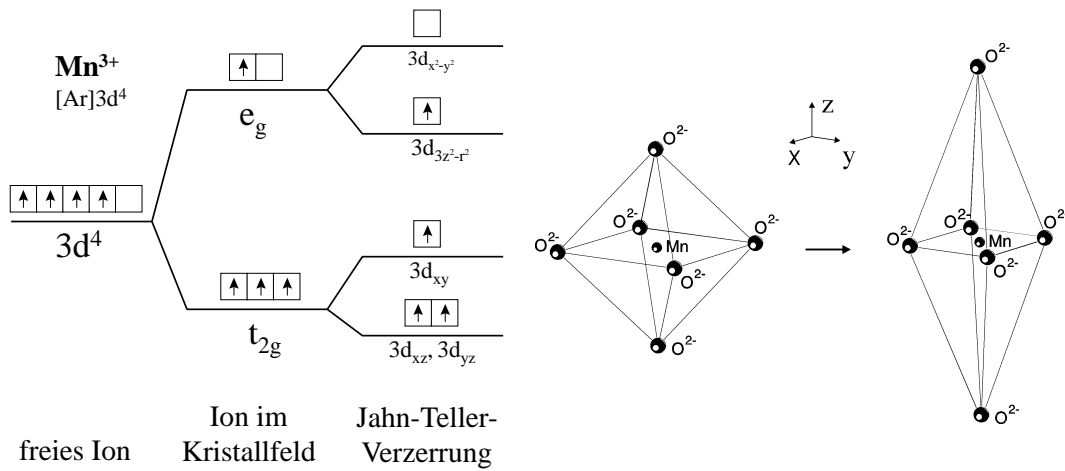


Abbildung 2.4: Links: Termschema von Mn^{3+} . Rechts: Jahn-Teller-Effekt.

Aus dieser Verzerrung entsteht für das Mn^{3+} ein Energiegewinn. Das d_{xy} -Orbital wird energetisch angehoben, da die Stauchung der vier Sauerstoffionen in der x - y -Ebene zu einer erhöhten Abstoßung führt. Die Orbitale, die eine z -Komponente besitzen, werden durch das Auseinanderziehen des Sauerstoff-Oktaeders in z -Richtung energetisch begünstigt. So werden von den drei t_{2g} -Orbitalen die d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale energetisch herabgesetzt. Der Schwerpunkt der drei t_{2g} -Orbitale bleibt allerdings erhalten, so dass sich dadurch noch kein Energiegewinn für das Mn-Ion ergibt. Erst die Besetzung des $d_{3z^2-r^2}$ -Orbitals, das in der verzerrten Oktaederumgebung energetisch tiefer liegt, ermöglicht den Energiegewinn des Mn^{3+} -Ions (siehe Abb. 2.4). Da Mn^{4+} nicht über ein e_g -Elektron verfügt, ist Mn^{4+} auch kein Jahn-Teller-Ion.

2.4 Austauschwechselwirkungen

Die Curie- bzw. Néel-Temperatur hängt bei den dotierten Manganaten stark von dem Verhältnis Mn^{3+} zu Mn^{4+} ab. Die größten Curie-Temperaturen erhält man

für eine 20–40% Erdalkalimetall-dotierung. Jonker und van Santen schlossen daraus, dass die Mn^{3+} - Mn^{4+} Austausch-Wechselwirkung stark und positiv, die Mn^{3+} - Mn^{3+} Wechselwirkung schwach und die Mn^{4+} - Mn^{4+} Wechselwirkung negativ ist [11, 12]. Weiter stellten sie fest, dass der ferromagnetische Austausch stark mit einer guten elektrischen Leitfähigkeit korreliert ist. C. Zener [21] erklärte dieses Verhalten 1951 mit dem Doppelaustausch-Modell. Mit diesem Modell zeigte er den Zusammenhang zwischen Ferromagnetismus und erhöhter Leitfähigkeit. Bei einer vorhandenen Mn^{3+} - Mn^{4+} -Valenz bilden die drei lokalisierten t_{2g} Elektronen einen festen Mangan-Spin $S=\frac{3}{2}$. Das eine itinerante e_g Elektron des Mn^{3+} -Ions kann nach der ersten Hundschen Regel nur zu einem leeren Orbital des Mn^{4+} -Ions wechseln, wenn beide Mangan-Spins parallel stehen. (Der Transport erfolgt dabei über ein Sauerstoffion, das zwischen den beiden Manganionen liegt.) Dies erklärt die hohe Leitfähigkeit bei vorhandenem Ferromagnetismus. Andererseits trägt das e_g -Elektron zur Bindung bei und erniedrigt so die Gesamtenergie, was den Ferromagnetismus begünstigt. Das Doppelaustausch-Modell wurde von P.W. Anderson und H. Hasegawa [22], sowie P.G. de Gennes [23] weiter diskutiert. In undotierten Manganaten liegt keine gemischte Valenz vor und die Austauschwechselwirkung wird durch den Superaustausch beschrieben.

2.4.1 Superaustausch

Die schwache Kopplung zwischen Manganionen gleicher Wertigkeit, die je nach Besetzung der Manganorbitale zu einer antiferromagnetischen oder ferromagnetischen Ordnung führt, wird durch den Superaustausch beschrieben.

Alle Spin-Spin-Wechselwirkungen beruhen auf dem Pauli-Prinzip und der Coulomb-Abstoßung. Die erste Hundsche Regel, die besagt, dass der Gesamtspin S maximal wird, beruht darauf, dass die Elektronen so eine symmetrische Spinfunktion haben, und demnach als Fermionen eine antisymmetrische Ortsfunktion. Dies reduziert die Elektron-Elektron Abstoßung, so dass die Elektronen stärker am Atom gebunden sind.

Der direkte Austausch wirkt zwischen benachbarten Atomen. Da in den Manganaten der Mn-Mn-Abstand ca. 4 Å beträgt, kann diese Wechselwirkung vernachlässigt werden. Der Superaustausch besteht darin, dass zwei magnetische Ionen (hier Mn) über ein dazwischenliegendes diamagnetisches Ion (hier O^{2-}) wechselwirken.

Der antiferromagnetische Superaustausch kommt dann zum tragen, wenn die beiden Manganorbitale, die über das Sauerstoff- p -Orbital verbunden sind, die gleiche Besetzung aufweisen (siehe Abb. 2.5 a) und c)). Das Sauerstoff- p -Orbital besitzt zwei Elektronen, die nach dem Pauliprinzip antiparallelen Spin besitzen. Dieses

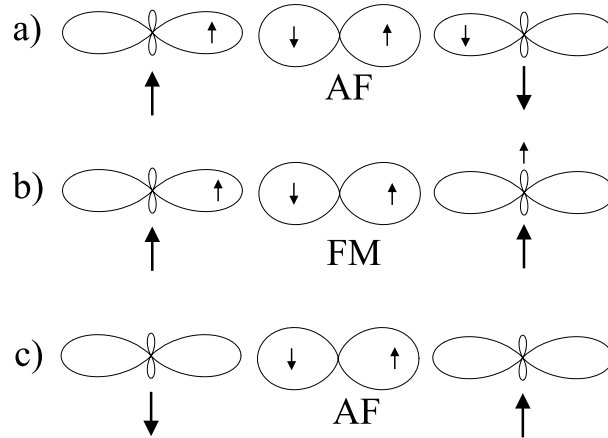


Abbildung 2.5: Austauschwechselwirkung zwischen Manganionen gleicher Wertigkeit. Rechts und links ist jeweils ein Orbital eines Manganions dargestellt. Diese wechselwirken über das dazwischen liegende Sauerstofforbital. Die kleinen Pfeile stellen den Spin des itineranten e_g Elektrons und die großen Pfeile den Spin der lokalisierten t_{2g} Elektronen dar. Je nach Besetzung der Manganorbitale ergibt sich eine ferromagnetische (FM) oder antiferromagnetische (AF) Wechselwirkung (aus [14]).

bewirkt letztendlich die antiferromagnetische Wechselwirkung. Die beiden Sauerstoffelektronen wechselwirken zu je einem Manganorbital. Wenn dieses Manganorbital leer ist, wird eine zum Manganspin parallele Einstellung bevorzugt. Wenn das Manganorbital halb gefüllt ist, muss auf Grund des Pauli-Prinzips eine antiparallele Ausrichtung erfolgen. Da aber zu beiden Seiten die Spinausrichtung die gleiche ist, erhält man durch die antiparallele Ausrichtung innerhalb des Sauerstoff- p -Orbitals eine antiferromagnetische Wechselwirkung. In LaMnO_3 bzw. CaMnO_3 besitzt das Mangan-Ion noch freie d -Orbitale. Das voll besetzte p -Orbital des Sauerstoffs, das mit einem leeren Mn-Orbital überlappt, besitzt zwei Elektronen mit entgegengesetzten Spins. In einer gewöhnlichen kovalenten Bindung hätten nun beide Sauerstoff-Elektronen die gleiche Wahrscheinlichkeit, sich im leeren Orbital des Mn-Ions aufzuhalten. Da das Mn-Ion aber einen orientierten Spin besitzt, verbringt das Anion-Elektron mit parallelem Spin mehr Zeit auf der Kationenseite als das Elektron mit antiparallelem Spin (erste Hundsche Regel). In dem Superaustauschmodell dominiert also nur ein Elektron des Sauerstoff p -Orbitals die Bindung zwischen Mangan und Sauerstoff. Da nicht beide Sauerstoff-Elektronen an der Bindung teilnehmen wird dieses auch semikovalente Bindung genannt [24].

Wenn eines der beiden Manganorbitale, die durch ein Sauerstoffion verbunden sind, leer und das andere halb gefüllt ist, ergibt sich eine ferromagnetische Wechselwirkung. In Abbildung 2.5 b) ist das Orbital des rechten Manganions leer.

Sein e_g -Elektron befindet sich in einem anderen Orbital (symbolisiert durch den kleinen Pfeil). Wenn ein Sauerstoff-Elektron in das leere Mangan-Orbital wechselt, muss es eine Coulombenergie U überwinden. Wäre das Manganion auf der rechten Seite ein Mn^{4+} -Ion, so entfällt die Energie U . Solch ein Prozess wird dann durch den Doppelaustausch beschrieben (siehe Kap. 2.4.2). Mit den in Abbildung 2.5 gezeigten Wechselwirkungen lässt sich die magnetische Struktur von $LaMnO_3$ und $CaMnO_3$ erklären (siehe Abb. 2.6).

In $CaMnO_3$ liegen alle Mn-Ionen als Mn^{4+} vor. Daher sind alle Mn-O Bindungen semikovalent und jedes Manganion ordnet sich zu seinen sechs Nachbarkationen antiferromagnetisch. Es ergibt sich ein Antiferromagnet wie in Abb. 2.6 b gezeigt. Diese Struktur wurde auch von Wollan und Koehler mittels Neutronenstreuung gefunden [27].

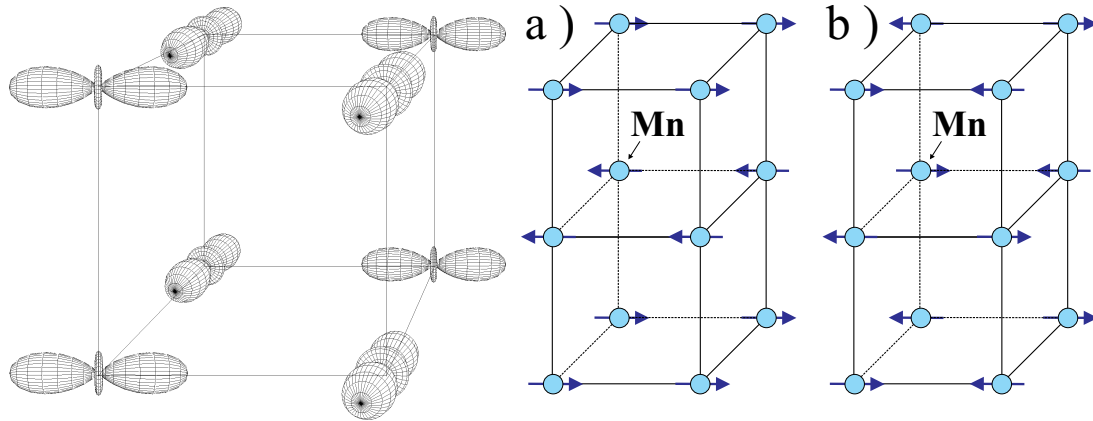


Abbildung 2.6: Orbitale Ordnung in $LaMnO_3$ nach [26] und magnetische Struktur von a) $LaMnO_3$ und b) $CaMnO_3$ [27]. Die in a) gezeigte Struktur wird als Typ-A-Antiferromagnet bezeichnet, die in b) gezeigte Struktur nennt man Typ-G-Antiferromagnet.

Bei $LaMnO_3$ liegt Mangan als Mn^{3+} vor, und es ergibt sich eine anisotrope Austauschwechselwirkung. Zwischen den a - b -Ebenen binden die Mn-Ionen semikovalent und damit antiferromagnetisch. Innerhalb der a - b -Ebene zeigt nun ein p -Orbital des Sauerstoffs zur einen Seite auf ein unbesetztes d -Orbital des Mangans und auf der anderen Seite auf ein besetztes d -Orbital. Die Anordnung der besetzten e_g -Orbitale ist in Abbildung 2.6 links gezeigt. Ein Sauerstoff-Elektron kann nur in das unbesetzte Mangan-Orbital wechseln, wenn sein Spin parallel zum Mangan-Spin ist (erste Hundsche Regel). Das zweite Sauerstoff- p -Elektron kann zur anderen Seite nur in das halbvolle Mangan- d -Orbital, wenn sein Spin antiparallel zum Spin des Elektrons im d -Orbital ist (Pauli-Prinzip). Das zweite Sauerstoff-Elektron muss also antiparallel zum Mangan-Spin sein. Da die beiden d -Elektronen ebenfalls antiparallel stehen, ergibt sich insgesamt eine ferromagne-

tische Kopplung zwischen den beiden Manganionen in der a - b -Ebene [25]. Zwischen den a - b -Ebenen ergibt sich eine antiferromagnetische Wechselwirkung, da die d -Orbitale, die aufeinander zeigen, leer sind. Die magnetische Struktur, die von Wollan und Koehler in LaMnO_3 gefunden wurde, ist in Abb. 2.6 a gezeigt.

2.4.2 Doppelaustausch

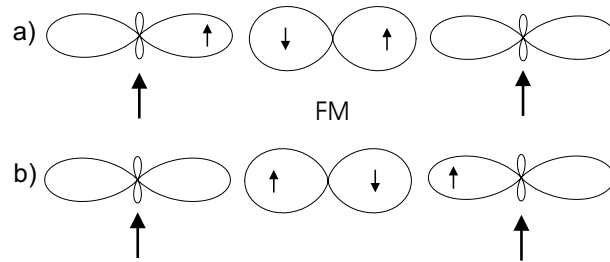


Abbildung 2.7: Doppelaustausch in dotierten Manganaten (aus [14]).

In dotiertem LaMnO_3 entsteht nun eine gemischte Valenz aus Mn^{3+} und Mn^{4+} . In diesem System ist der Superaustausch noch vorhanden, aber die physikalischen Eigenschaften werden durch die Wechselwirkung zwischen Mn^{3+} und Mn^{4+} dominiert. Diese Wechselwirkung wird durch den Doppelaustausch beschrieben. Die Kopplung zwischen diesen Ionen ist ferromagnetisch. Im Gegensatz zu Mn^{4+} besitzt Mn^{3+} zusätzlich ein e_g -Elektron. Die drei t_{2g} -Elektronen des Mn^{4+} bzw. Mn^{3+} werden als feste Ionenspins angenommen und es wechselt das e_g -Elektron des Mn^{3+} zum Mn^{4+} . Dies geschieht folgendermaßen: Das Mn^{4+} nimmt ein Elektron des Sauerstoff auf. Nach der ersten Hundschen Regel wird dieses Elektron parallel zum Mangan-Spin eingebaut. Gleichzeitig gibt das Mn^{3+} sein e_g -Elektron an das O^- -Ion ab. Nach dem Pauli-Prinzip muss dieses Elektron die gleiche Spinrichtung haben, wie das Elektron das dem Mn^{4+} -Ion abgegeben wurde. Somit ist dieser Transfer nur möglich, wenn die beiden Mn-Ionen parallelen Spin haben (siehe Abb. 2.7).

Dieser Mechanismus tritt in Konkurrenz zum Superaustausch zwischen Mn^{3+} - Mn^{3+} und Mn^{4+} - Mn^{4+} . Bei $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ist für $0,2 < x < 0,5$ der Grundzustand ferromagnetisch.

In dem Modell von Anderson werden die Mangan-Spins als klassische Vektoren betrachtet [22]. Die Spins zweier Mangan-Ionen bilden dann einen Winkel Θ . Das e_g -Elektron kann auf jedem der beiden Ionen mit paralleler oder antiparalleler Spinrichtung sitzen; somit ergeben sich vier Eigenzustände. Das Transferintegral b beschreibt die Stärke des Elektronentransfers zwischen den beiden Manganionen.

Das intra-atomare Austauschintegral J gibt die Kopplungsstärke der Elektronenspins an den Ionenspin an. Für den Fall $JS \gg b$ (d.h. die Elektronen spüren eine starke Ankopplung an den lokalen Ionenspin; S = Betrag des Elektronenspins) ergibt sich für die Energieeigenwerte:

$$E = -JS \pm b \cos(\Theta/2)$$

Es entsteht eine Energieaufspaltung zwischen Spintransport parallel(-) und antiparallel(+) zum Rumpfspin.

Die elektronische Energie wird durch den Doppelaustausch um

$$H_D = -x \sum_{ij} b_{ij}^D \cos(\Theta/2) \quad (b_{ij}^D > 0)$$

herabgesetzt. Der Superaustausch bewirkt eine Energieänderung um:

$$H_S = - \sum_{ij} J_{ij}^S S_i S_j \cos(\Theta) \quad (J_{ij}^S < 0)$$

Diese beiden Energien konkurrieren miteinander. So liegen bei niedrigen Dotierungen die Materialien wie LaMnO_3 als Antiferromagnete vor. Durch Substitution des Lanthans mit Kalzium in einem Bereich zwischen 20% bis 50% überwiegt dann der Doppelaustausch und es entsteht ein Ferromagnet. Desweiteren kann die magnetische Ordnung auch durch die Temperatur zerstört werden. (Für $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ergibt sich das in Abbildung 2.9 gezeigte Phasendiagramm.)

2.5 Phasendiagramme

Die physikalischen Eigenschaften der dotierten Manganate hängen zum einem von der gemischten Valenz, zum anderen vom dem Bindungswinkel Mangan-Sauerstoff-Mangan ab.

Abbildung 2.8 zeigt die Abhängigkeit der Curie-Temperatur vom Toleranzfaktor. Durch unterschiedlich große Erdalkali- und Lanthanidionen wurde der Toleranzfaktor bei Beibehaltung der elektronischen Dotierung verändert. Dadurch ändert sich der Mangan-Sauerstoff-Mangan Winkel (siehe Abb. 2.8 rechts). Dies führt zu einer Schwächung der ferromagnetischen Wechselwirkung und somit zu einer Reduktion der Curie-Temperatur. Messungen an Manganaten, die die gleiche Dotierung und den gleichen Toleranzfaktor haben (z.B. $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.11}\text{Sr}_{0.19}\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{0.32}\text{Pr}_{0.38}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$), zeigen, dass Dotierung und Toleranzfaktor nicht alleine für die Curie-Temperatur verantwortlich sind. Die Curie-Temperatur kann bei Proben mit unterschiedlicher Besetzung der Kationenplätze um bis zu 100

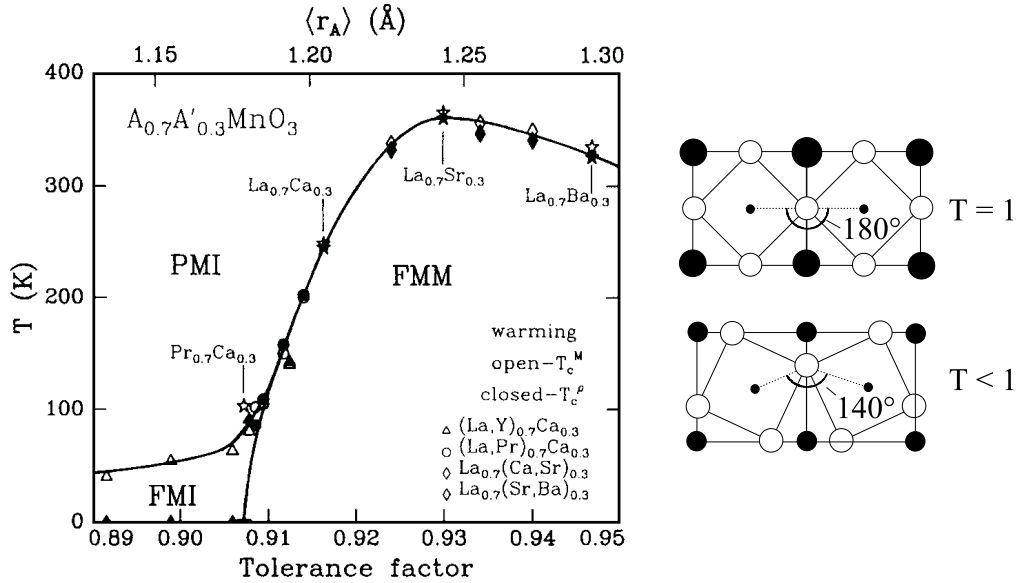


Abbildung 2.8: Phasendiagramm: Magnetische Ordnung für verschiedene Toleranzfaktoren (aus [9]). Die Dotierung wurde immer gleich gehalten. Rechts ist der Mn-O-Mn Bindungswinkel für verschiedene Toleranzfaktoren gezeichnet (aus [14]).

K variieren [28, 29], die Widerstandscharakteristiken reichen von metallisch bis isolierend [29].

Abbildung 2.9 zeigt die Abhängigkeit der magnetischen Phase von der Dotierung bei $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. Durch die Dotierung ändert sich das Verhältnis von Mn^{3+} zu Mn^{4+} . Somit wird die Konkurrenz zwischen Super- und Doppelaustausch beeinflusst. Dies ruft unterschiedliche Phasen in Abhängigkeit der Dotierung hervor. Durch die Dotierung wird neben dem Verhältnis Mn^{3+}/Mn^{4+} auch der Toleranzfaktor verändert. Dies hat ebenfalls einen Einfluss auf das Phasendiagramm in Abbildung 2.9.

2.6 Weitere Modelle

Das Doppelaustausch-Modell kann den qualitativen Verlauf der Widerstandskurven der CMR-Materialien gut erklären. Bei tiefen Temperaturen liegen diese Materialien als Ferromagnete vor, d.h. die Mangan-Spins sind parallel ausgerichtet und die e_g -Elektronen können sich leicht durch das Gitter bewegen. Zu höheren Temperaturen wird die parallele Ausrichtung der Mangan-Spins herabgesetzt und der elektrische Widerstand nimmt zu. Oberhalb der Curie-Temperatur T_c

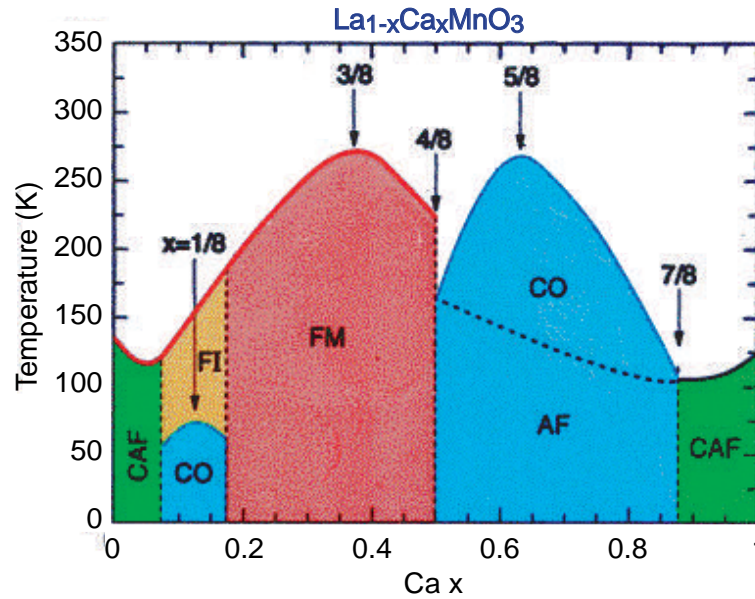


Abbildung 2.9: Phasendiagramm von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (aus [7]) (CO = charge-ordered, AF = antiferromagnet, CAF = canted antiferromagnet, FM = ferromagnetic metal, FI = ferromagnetic insulator).

sind die Manganate paramagnetisch und der Widerstand nimmt durch thermisch aktivierte Prozesse ab. Durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes wird die parallele Ausrichtung der Mangan-Spins unterstützt. Dies führt besonders in der Nähe der Curie-Temperatur zu einer drastischen Herabsetzung des Widerstandes.

Der quantitative Verlauf der Widerstandskurve wird allerdings durch das Doppelaustausch-Modell von Anderson und Hasegawa nicht richtig wiedergegeben. So zeigten Millis *et al.* [30], dass sich der Widerstand von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ nach diesem Modell um mehrere Größenordnungen zu klein berechnet. Außerdem sei die Abhängigkeit von der Dotierung in diesem Modell zu schwach und der Widerstandsverlauf unterhalb T_c werde falsch wiedergegeben. Es wurden mehrere Erweiterungen vorgeschlagen, um das Verhalten der Manganate besser zu beschreiben. Millis *et al.* [31] betrachteten die Auswirkungen dynamischer Jahn-Teller-Verzerrungen auf das Doppelaustausch-Modell. Die Jahn-Teller-Verzerrung verursacht eine starke Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Den Einfluss von Phononen auf die CMR-Materialien zeigten Zhao *et al.* [32], indem sie in $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ das Isotop ^{16}O durch ^{18}O ersetzten und dadurch die Curie-Temperatur T_c um 20 K herabsetzten. Müller-Hartmann und Dagotto [33] führten genauere Berechnungen zum Doppelaustausch-Modell durch. Dabei betrachteten sie die Mangan-Spins quantenmechanisch und nicht mehr als klassische Vektoren. Dabei erhält ein Elektron auf einer geschlossenen Bahn eine komplexe Phase, die zu einer komplexen Hüpfamplitude führt. Wie im Doppelaustausch-Modell verursacht dies eine

ferromagnetische Kopplung, nur dass die Curie-Temperatur T_c in diesem Modell kleiner ist. Die Autoren schlagen vor, die Arbeiten, die diese komplexe Hüpfamplitude nicht berücksichtigen, dahingehend noch einmal zu untersuchen.

Ein weiterer Ansatz zur Erklärung der großen Widerstandsabnahme in einem äußeren Magnetfeld ist die Perkolationstheorie. Dabei wird angenommen, dass die Probe in ferromagnetische und isolierende Bereiche separiert ist. Ein äußeres Magnetfeld vergrößert die ferromagnetischen Cluster bis ein Perkulationspfad entsteht, wodurch der Widerstand der Probe drastisch abnimmt. Hinweise auf diese Phasenseparation ergeben sich aus Elektronenmikroskopiemessungen [34, 35], Raster-Tunnel-Spektroskopie-Daten [36] und NMR²-Experimenten [37]. In den Veröffentlichungen variiert die Längenskalen von Sub-Nanometer bis Mikrometer [35].

²NMR = Nuclear Magnetic Resonance

2.7 Einfluss von biaxialen Verspannungen

Die dotierten Manganate zeigen eine starke Wechselwirkung zwischen Elektronen und Phononen [7]. Durch Dotierung mit Atomen unterschiedlicher Größe lassen sich das Kristallgitter und somit über die starke Elektron-Gitter-Wechselwirkung auch die physikalischen Eigenschaften stark beeinflussen (siehe Kap. 2.5, Abb. 2.8). Eine andere Möglichkeit, das Gitter zu verändern besteht darin, dass Material epitaktisch auf ein Substrat aufzuwachsen. Dadurch wird das Material *biaxial* verspannt (siehe Kap. 8.1, Abb. 8.1). Dies führt zu einer Erhöhung der Jahn-Teller-Aufspaltung und damit tendenziell zu einer Lokalisierung der Elektronen [38]. Die Lokalisierung schwächt den Doppelaustausch und führt zu einer Erniedrigung der Curie-Temperatur.

Fang *et al.* untersuchten die tetragonale Verspannung in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ mittels *first-principles* Bandstrukturechnungen [39]. Je nach Verspannung und Dotierung ergeben sich unterschiedliche magnetische Phasen. Dies ist in Abbildung 2.10 gezeigt. Sie fanden, dass sich für eine Dotierung von $0,2 < x < 0,6$ und

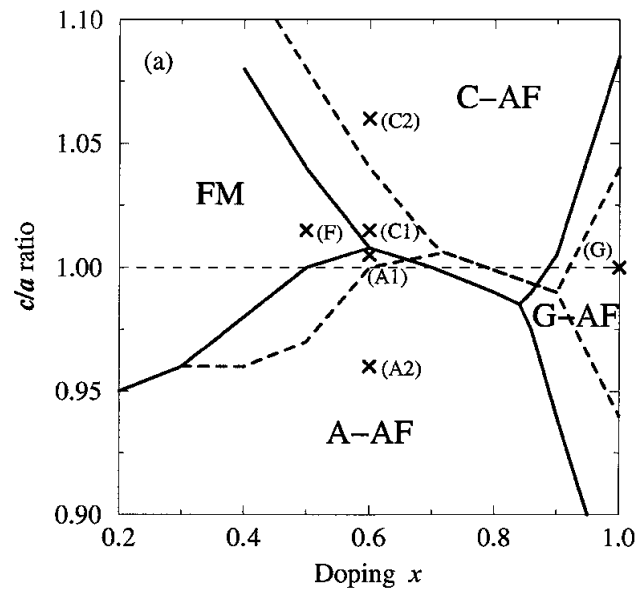


Abbildung 2.10: Phasendiagramm von tetragonalem $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (aus [39]). Die durchgezogene Linie zeigt den Verlauf der Phasengrenze für ein Volumen der Einheitszelle, wie sie experimentell bestimmt wurde. Die gestrichelte Linie gibt die Grenze für eine um 9% größere Einheitszelle wieder. FM = Ferromagnet, A-AF, C-AF, G-AF = Typ-A-, Typ-C-, Typ-G-Antiferromagnet.

nur leichter Verspannung ($c/a \approx 1$) eine ferromagnetische Phase ausbildet. Bei einem Auseinanderziehen der Einheitszelle in x - und y -Richtung ($c/a < 1$ *tensile*

strain) geht das System in einen Typ-A Antiferromagneten über. Bei $c/a < 1$ befinden sich die Sauerstoffionen in z -Richtung näher am Manganion als die Sauerstoffionen in x - y -Richtung. Dadurch werden die $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale in der Nähe der Fermi-Energie stärker besetzt als die $d_{3z^2-r^2}$ -Orbitale. Dies ist in Abbildung 2.11-(b) für $c/a=0,96$ und eine Dotierung von $x=0,6$ gezeigt. Zwischen den x - y -Ebenen zeigen dann leere $d_{3z^2-r^2}$ -Orbitale aufeinander. Dies führt zu einer antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den Ebenen. Innerhalb der Ebene ist die Wechselwirkung ferromagnetisch. Die magnetische Struktur ist in Abbildung 2.11 gezeigt. Fang *et al.* schließen aus ihren Bandstrukturechnungen, dass der elektrische Transport in x - y -Richtung metallisch und in z -Richtung isolierend sein sollte. Dies wird durch die Widerstandsanisotropiemessungen an den verspannten LCMO-Filmen bestätigt (siehe Kap. 8.5). Für größere c/a -Verhältnisse (*compressive strain*) erwarten sie einen Typ-C Antiferromagneten (*chain-type antiferromagnet*, siehe Abb. 2.12). Für Dotierungen von $x > 0,85$ berechneten sie einen Typ-G Antiferromagnet. Dies entspricht der Struktur von CaMnO_3 (siehe Abb. 2.6).

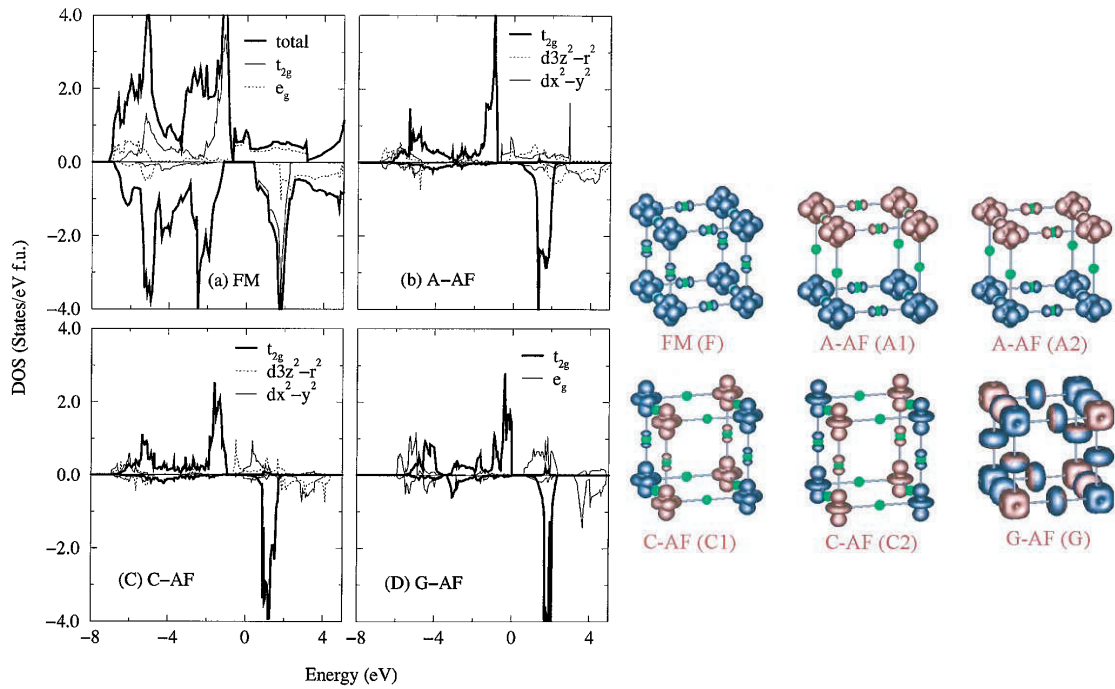


Abbildung 2.11: Links: Bandstruktur für verschiedene tetragonale Verspannungen (aus [39]). (a) FM, (b) A-AF, (c) C-AF und (d) G-AF beziehen sich auf die Punkte F, A2, C2 und G in Abb. 2.10. Rechts: Ladungsdichteverteilung für ein Energiefenster von 0,6 eV für alle markierten Punkte in Abb. 2.10. Die verschiedenen Spinkomponenten (up und down) sind in verschiedenen Farben dargestellt (aus [39]).

Die theoretischen Arbeiten von Fang *et al.* werden durch experimentelle Arbei-

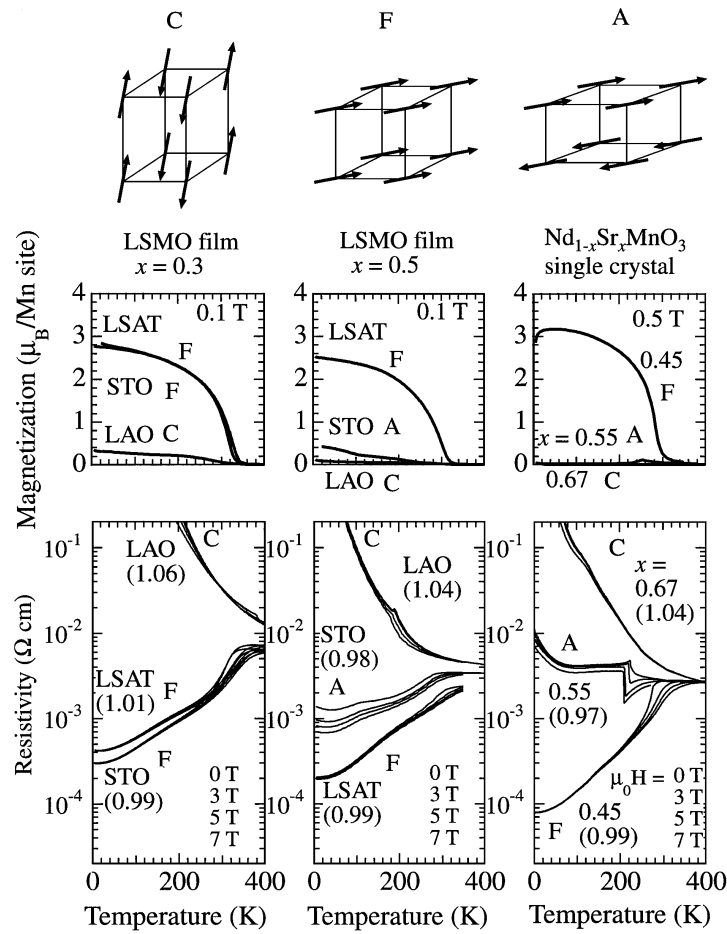


Abbildung 2.12: Magnetisierungsmessungen an LSMO-Filmen (aus [40]). In Klammern sind die jeweiligen c/a -Verhältnisse angegeben.

ten bestätigt. Konishi *et al.* stellten epitaktische Filme aus $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ auf unterschiedlichen Substraten her [40]. Sie benutzten: SrTiO_3 (STO) mit einer Gitterkonstante von $3,905 \text{ \AA}$, $(\text{LaAlO}_3)_{0,3}(\text{SrAl}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3)_{0,7}$ (LSAT $3,870 \text{ \AA}$) und LaAlO_3 (LAO $3,792 \text{ \AA}$). Dadurch konnten sie das c/a -Verhältnis variieren. Ihre Widerstands- und Magnetisierungsmessungen sind in Abbildung 2.12 gezeigt. Für $c/a < 0,99$ und $c/a > 1,02$ fanden sie eine deutlich reduzierte Magnetisierung. Daraus konnten sie auf eine zunehmende antiferromagnetische Phase schließen. Im elektrischen Transport unterscheiden sich Typ-A und Typ-C Antiferromagnet dadurch, dass beim Typ-A der Transport innerhalb der x - y -Ebene metallisch ist, da die einzelnen Manganionen innerhalb einer Ebene ferromagnetisch gekoppelt sind. Beim Typ-C ist der Transport in dieser Ebene isolierend, da innerhalb der x - y -Ebene ein Antiferromagnet vorliegt.

Fang *et al.* wählten $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ als Untersuchungsobjekt, weil hier eine

Verkipfung der MnO_6 -Oktaeder kaum eine Rolle spielt (siehe auch Kap. 2.5, Abb. 2.8). Sie sahen dies als Vorteil ihrer Rechnungen, weil dann Komplikationen wie Ladungsordnung nicht auftreten.

Kapitel 3

Laser-Depositions-System

Die in dieser Arbeit untersuchten oxidischen Filme wurden mittels gepulster Laser-Deposition (PLD, *engl. pulsed laser deposition*) hergestellt. Abbildung 3.1 zeigt den Aufbau des Laser-Depositions-Systems. Über die Schleuse (*load lock*) wird die Probe in die Transferkammer gebracht. Von dort kann sie zu allen angeschlossenen Systemen transferiert werden, ohne dass man zwischendurch das Vakuum brechen müsste. Die Transferkammer befindet sich ständig in einem Druckbereich von $10^{-7} - 10^{-6}$ Pa ($10^{-9} - 10^{-8}$ mbar) und wird über eine Ionen-Getter-Pumpe¹ in diesem Bereich gehalten. Die Filme werden in der PLD-Kammer hergestellt. Dort wird das Wachstum mittels eines speziellen Hochdruck RHEED-Systems (siehe Kap. 5) beobachtet. Nach dem Filmwachstum kann die Oberfläche mit einem AFM² analysiert werden. Da dies ohne Brechung des Vakuums möglich ist, kann man sich hier bereits während der Herstellung einer Heterostruktur die Grenzflächen anschauen. Zur Vermessung des elektrischen Widerstandes in *c*-Achsen Richtung (siehe Kap. 9) müssen die Filme elektrisch kontaktiert werden. Dies geschieht über das Aufbringen einer Goldschicht mittels eines Elektronenstrahlverdampfers³. Da dies ebenfalls ohne Brechung des Vakuums geschieht, ist der Kontaktwiderstand zwischen Gold und Film äußerst gering [41].

Eine Beschreibung der Laser-Deposition und dieser Anlage findet sich in [42]. Eine Beschreibung des Elektronenstrahlverdampfers findet sich in [43, 44]. Das AFM ist in [45] beschrieben.

¹Die Ionen-Getter-Pumpe ist zum einen gut geeignet für Kammern, die permanent unter Vakuum gehalten werden sollen, zum anderen ruft diese Pumpe, im Gegensatz zu Turbopumpen, keine Störungen bei den AFM Messungen hervor.

²AFM = Atomic Force Microscope, (Firma Omicron)

³Elektronenstrahlverdampfer der Firma MDC

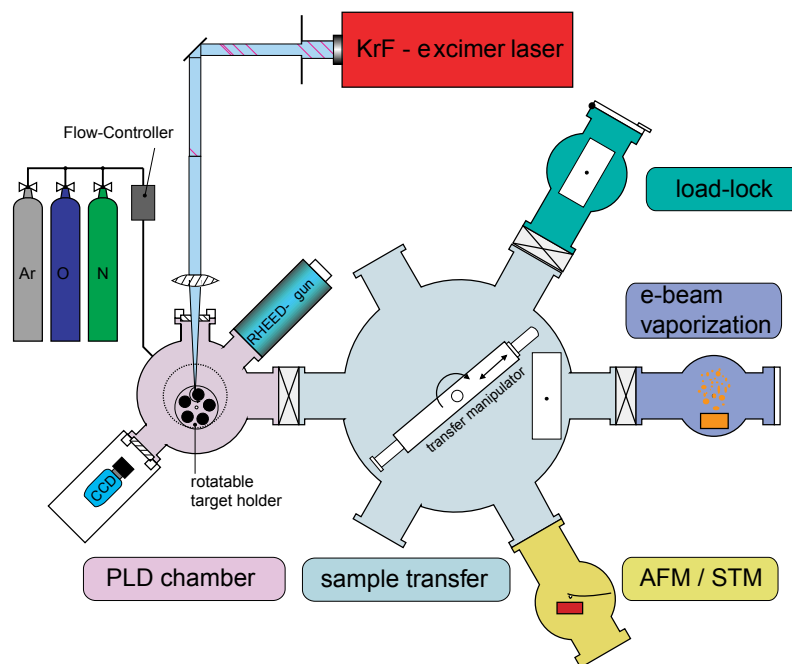


Abbildung 3.1: Laser-Depositions-System: in der Mitte befindet sich die Transferkammer, an die die Schleuse, das AFM, die Elektronenstrahlverdampfung und die Prozesskammer mit RHEED-System angeschlossen sind.

Kapitel 4

Substratbehandlung

Die Filme werden auf geeigneten Substraten abgeschieden. Um die elektrischen Transporteigenschaften vermessen zu können, muss das Substrat ein Isolator sein. Außerdem muss die Gitterkonstante des Substrats vergleichbar zu der des Films sein. Für das Wachstum von $\text{La}_{2/3}\text{X}_{1/3}\text{MnO}_3$ ($X=\text{Ca},\text{Ba}$) ist SrTiO_3 gut geeignet. Für die Güte des Films ist die Qualität des Substrats entscheidend.

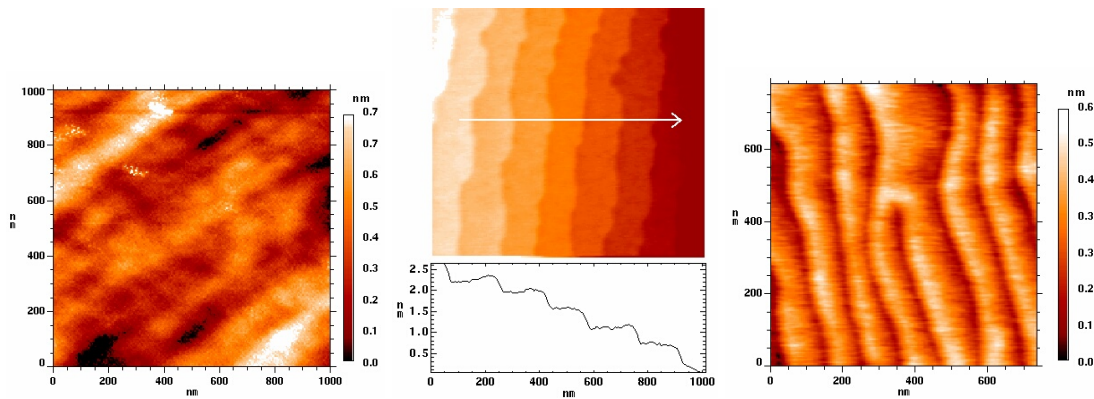


Abbildung 4.1: AFM-Aufnahmen von SrTiO_3 Substraten, links: unbehandelt, Mitte und rechts: nach BHF-Behandlung. In der rechten Abbildung ist ein Kristalldefekt (Schraubenversetzung) zu sehen.

Zur Verbesserung der Oberfläche werden die Substrate mit Flusssäure behandelt und anschließend getempert [46, 47]. Die SrTiO_3 Substrate werden dazu für 10 min in destilliertes Wasser gegeben. Das Wasser greift das Strontiumoxid an und wandelt es in Strontiumhydroxid um. Das Substrat wird anschließend für 30 Sekunden in NH_4F -gepufferte HF-Lösung (BHF)¹ gehalten. Die Flusssäure

¹Ammoniumfluorid-Ätzmischung AF 8 7,5-12,5 Firma Merck Darmstadt

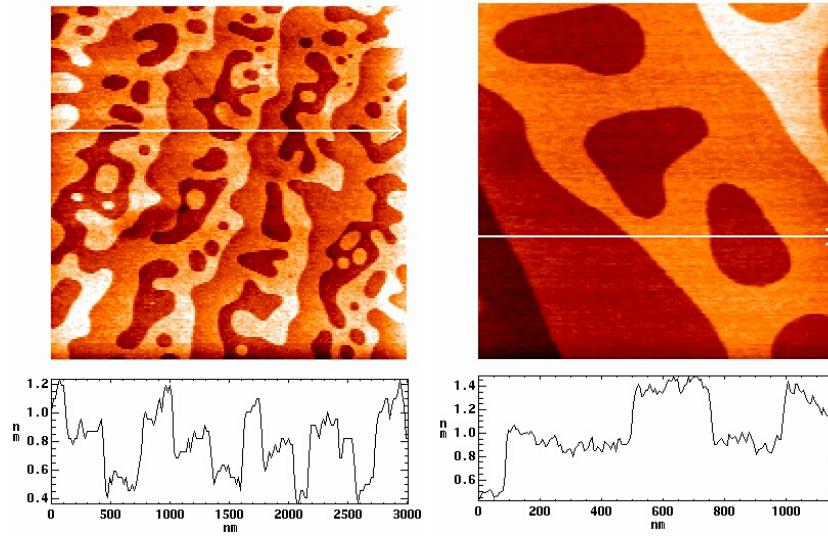


Abbildung 4.2: AFM-Aufnahme eines SrTiO_3 Substrats mit einem geringen Fehlschliff ($0,03^\circ$) nach BHF-Behandlung.

entfernt das Strontiumhydroxid. Anschließend wird das Substrat mit Wasser abgespült. Eventuelle Verunreinigungen werden mit einem Isopropanol getränktem Tuch abgewischt. Die Substrate werden dann in der PLD-Kammer bei 950°C und 200 mTorr (26 Pa) O_2 für eine Stunde getempert. Durch die hohe Temperatur haben die Titanoxid-Ionen genug Beweglichkeit, um sich an den Stufenkanten anzulagern. Man erhält eine Titanoxid terminierte Oberfläche. Durch ISS (ion scattering spectroscopy) [46] und XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) [47] wurde gezeigt, dass die Oberfläche tatsächlich Titanoxid terminiert ist. Aus den AFM-Bildern (Abb. 4.1 und 4.2) entnimmt man für die Stufenhöhe einen Wert von ca. 4 Å. Dies entspricht der Größe der Einheitszelle von SrTiO_3 (3,905 Å).

Die AFM-Aufnahmen solch einer Oberfläche decken auch mögliche Defekte im Substrat auf. In Abbildung 4.1 ist rechts ein SrTiO_3 Substrat mit einem Defekt gezeigt. Dort laufen zwei kristallographische Ebenen in einander.

In Abbildung 4.2 ist ein SrTiO_3 Substrat mit einem sehr geringen Fehlschliff gezeigt ($0,03^\circ$). Dadurch ist die Terrassenbreite so groß, dass beim Tempern die Terrassen nicht komplett geschlossen werden können. So entstehen teilweise Löcher mit einer Tiefe von ca. 4 Å. Die laterale Größe atomar glatter Flächen ist aber deutlich größer als bei dem Substrat, das in Abbildung 4.1 gezeigt ist.

Für NdGaO_3 Substrate erhält man atomar glatte Oberflächen ohne chemische Behandlung. Ohnishi *et al.* erhielten NdO_2 terminierte Substrate nach einem Ausheizen bei 1000°C in Luft für zwei Stunden [48]. In unserer PLD-Kammer erzielten wir atomar glatte NdGaO_3 Substrate nach einem Ausheizen bei 950°C bei 200 mTorr (26 Pa) O_2 für eine Stunde.

Kapitel 5

Reflection High Energy Electron Diffraction

Reflection **H**igh **E**nergy **E**lectron **D**iffraction (RHEED) [49, 50, 51, 52] ist ein bewährtes Werkzeug zur *in situ* Charakterisierung des Filmwachstums. Durch den streifenden Einfall der Elektronen ist diese Methode einerseits oberflächensensitiv, andererseits wird dadurch erreicht, dass die benötigten Apparaturen (Elektronenkanone, Leuchtschirm) von der Filmherstellung räumlich getrennt eingebaut werden können. Dies ist z.B. bei LEED (**L**ow **E**nergy **E**lectron **D**iffraction) nicht der Fall. LEED ist ebenfalls ein Verfahren zur Oberflächencharakterisierung, aber wegen der geringen Elektronenenergie kann dies bei Prozessdrücken von 200 mTorr (26 Pa) nicht angewandt werden.

5.1 Hochdruck-RHEED

RHEED ist häufig in der Halbleiterforschung eingesetzt. Dort liegen Prozessdrücke von unter 10^{-9} mbar (10^{-7} Pa) vor. Somit ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen groß genug, um von der RHEED-Kanone zum RHEED-Schirm zu gelangen. Bei dem Wachstum von oxidischen Filmen, die mittels PLD hergestellt werden, wird allerdings zum Einbau des Sauerstoffs in der Regel der Prozess bei einem Sauerstoffdruck von 200 mTorr (26 Pa) gefahren. Dies reduziert die mittlere freie Weglänge so stark, dass hierfür ein spezielles RHEED-Setup verwendet werden muss. Dieses basiert auf Arbeiten von Rijnders *et al.* [10]. Abbildung 5.1 zeigt den Aufbau.

Dem beheizten Substrat steht das polykristalline Target gegenüber. Mittels des KrF Eximerlasers wird vom Target Material abgetragen, dass sich dann auf dem Substrat niederschlägt. Der Laser-Ablationsprozess ist unter [42] beschrieben.

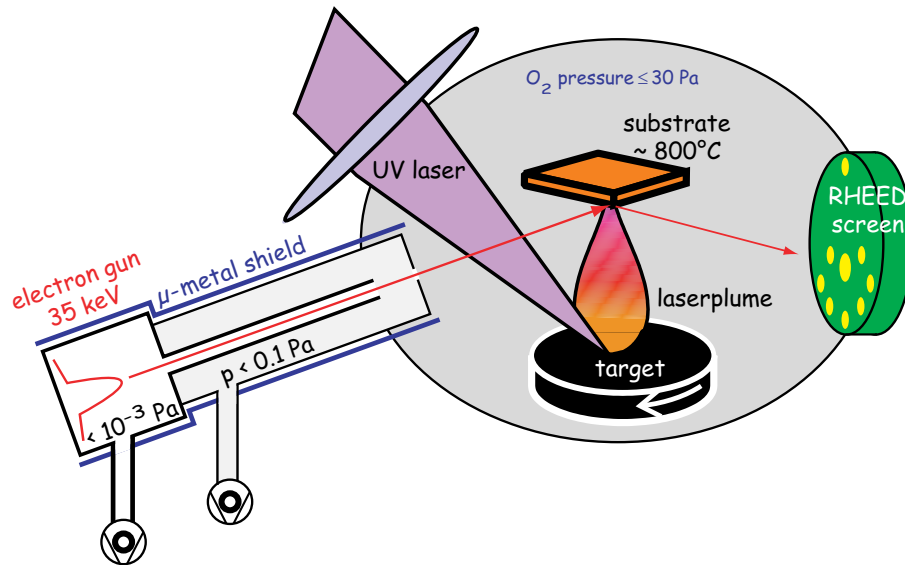


Abbildung 5.1: RHEED-Setup: Durch das doppelt differentielle Pumpsystem ist auch bei Prozessdrücken von 200 mTorr ein Arbeiten mit dem RHEED-System möglich.

Senkrecht zur Substrat - Target Achse befindet sich das RHEED-System¹. Die Elektronen treten aus dem Filament aus und werden auf Energien zwischen 10 und 35 keV beschleunigt. Sie treffen dann auf das einkristalline Substrat (bzw. den bereits gewachsenen Film) und werden dessen Oberfläche gebeugt. Der Elektronenstrahl hat je nach angelegter Beschleunigungsspannung einen Durchmesser von $100\ \mu\text{m}$ bis $300\ \mu\text{m}$.² Durch den kleinen Einfallswinkel (typischerweise 1° bis 3°) wird auf der Probe eine Fläche von ca. $200\ \mu\text{m} \times 5\ \text{mm}$ bestrahlt. Die gebeugten Elektronen treffen dann auf einen Phosphorschirm, auf dem die Energie der Elektronen in Licht umgewandelt wird. Dieses Bild wird mit einer CCD-Kamera aufgenommen und auf einem Computer analysiert. Um nun den Weg der Elektronen durch den Bereich mit hohem Sauerstoffdruck zu minimieren, wird eine doppelt differentielle Pumpstufe eingesetzt. Diese besteht aus einem doppelwandigen Rohr mit jeweils einer Öffnung von $500\ \mu\text{m}$. Der äußere Bereich wird durch die Turbopumpe an der Prozesskammer abgepumpt. Der innere Bereich wird durch eine separate Turbopumpe evakuiert. Der Weg der Elektronen von der $500\ \mu\text{m}$ Öffnung bis zum RHEED-Schirm beträgt ca. 20 cm. Dies ist kurz genug um am Schirm ausreichend Intensität zu erhalten. Dies wird durch Abbildung 5.2 deutlich. Dort ist ein RHEED-Bild einmal unter UHV-Bedingungen und einmal bei einem Sauerstoffdruck von 50 mTorr zu sehen. In beiden Bildern ist das RHEED-Bild gut zu erkennen. In dem RHEED-Bild, das bei einem Druck

¹Firma Staib

²nach Angabe der Firma Staib beträgt der Durchmesser $100\ \mu\text{m}$ bei 35 kV und $300\ \mu\text{m}$ bei 5 kV



Abbildung 5.2: RHEED-Bild unter UHV-Bedingungen und bei 50 mTorr O_2 .

von 50 mTorr aufgenommen wurde, ist der Hintergrund durch diffus gestreute Elektronen etwas erhellt. Das rechte Bild wurde auch mit einer 15 fach größeren Belichtungszeit aufgenommen, da durch das Prozessgas die Intensität der Reflexe abgenommen hat. Die mittlere freie Weglänge ℓ ergibt sich zu:

$$\ell = \frac{1}{\sigma_{O_2} n} = \frac{k_B T}{\sigma_{O_2} p}.$$

n gibt die Dichte der Sauerstoffmoleküle in der Kammer an. Diese ergibt sich aus dem Druck p in der Kammer. Nach [53] beträgt der Streuquerschnitt σ_{O_2} für Elektronen der Energie 15 keV $\approx 10^{-20} \text{ m}^2$. Bei einem Druck von 6,67 Pa (50 mTorr) beträgt die mittlere freie Weglänge demnach 6,2 cm. Für die Intensität des Elektronenstrahls, der den RHEED-Schirm erreicht, gilt:

$$I \propto e^{-d_{hD}/\ell}$$

(d_{hD} = Wegstrecke durch den Bereich mit hohem Druck.) Um einen Intensitätsabfall von einem Faktor 15 zu erklären, müsste die mittlere freie Weglänge 7,5 cm betragen. Dies stimmt mit dem oben berechneten Wert gut überein. In der Praxis wird statt der Verlängerung der Belichtungszeit die Intensität des Primärelektronenstrahls erhöht, bis man auf dem RHEED-Schirm die gleiche Intensität wie unter UHV-Bedingungen erhält.

Da die Elektronen die beiden Blenden mit einem Durchmesser von $500 \mu\text{m}$ durchqueren müssen, reagiert dieses RHEED-Setup sehr empfindlich auf elektromagnetische Störungen. Die Elektronen müssen von der Kathode bis zu den beiden Öffnungen eine Wegstrecke von ca. 30 cm zurück legen. Durch eine Ablenkvorrichtung, die zwischen der Kathode und den beiden Blenden liegt, werden die Elektronen durch die Blenden geführt. Ein Elektron der Energie 15 keV wird durch die Lorentzkraft $F = q(\vec{v} \times \vec{B})$ auf einer Strecke von 30 cm um ca. $100 \mu\text{m}$ abgelenkt, wenn ein Magnetfeld von $1 \mu\text{T}$ wirkt. Abbildung 5.3 zeigt die Magnetfeldstärken, die im Labor zu finden sind. Das Erdmagnetfeld beträgt in diesen Breiten ca. $50 \mu\text{T}$ ³. Aber konstante Magnetfelder stellen kein Problem dar, da sie durch die

³Die Inklination, d.h. der Winkel zwischen Erdmagnetfeld und Erdoberfläche, beträgt in diesen Breiten ca. 65° .

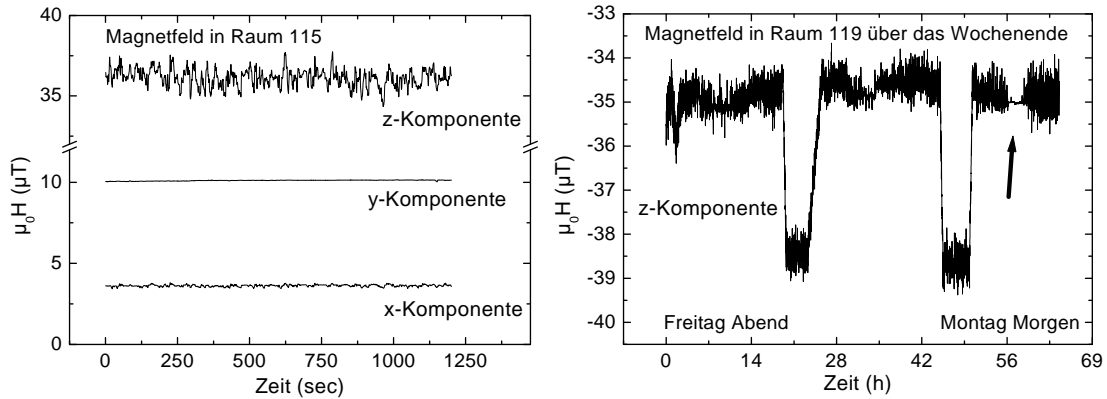


Abbildung 5.3: Magnetische Felder im Labor.

Ablenkvorrichtung kompensiert werden können. Man erkennt allerdings, dass auf der z -Komponente eine Störung von $1\text{--}2\,\mu\text{T}$ liegt. Ein unendlich langer Draht, der einen Strom von 200 A führt, erzeugt nach dem Biot-Savart Gesetz in 50 m Entfernung ein Magnetfeld von $0,7\,\mu\text{T}$ ($B = I/2\pi\epsilon_0 c^2 r$). Die Straßenbahn führt ca. 50 m am Labor vorbei. In der Abbildung 5.3 ist rechts die Messung des Magnetfeldes über ein ganzes Wochenende gezeigt. Nur in der Nacht von Sonntag auf Montag, wenn keine Straßenbahnen fahren, sind keine Störungen vorhanden. Die Straßenbahnoberleitung als Ursache erklärt auch, dass die Störungen nur auf der z -Komponente zu finden sind. Die beiden großen Einbrüche erklären sich durch die Messungen im Nebenraum. Dort wurde in einem Kryostaten ein Magnetfeld von 8 Tesla hinein bzw. heraus gefahren. Die elektromagnetischen Störungen konnten erfolgreich durch eine Mu-Metall⁴ Abschirmung reduziert werden.

5.2 Entstehung eines RHEED-Bildes

Die Elektronen werden auf eine Energie von einigen keV beschleunigt. Sie besitzen dann einen Wellenvektor mit dem Betrag k_0 :

$$k_0 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_0 E} \quad (\text{nicht relativistisch})$$

$$k_0 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_0 E + \frac{E^2}{c^2}} \quad (\text{relativistisch})$$

Elektronen mit einer Energie von 15 keV besitzen demnach eine Wellenlänge von $0,1\text{ \AA}$. Relativistische Korrekturen führen in diesem Energiebereich zu Unterschieden von ca. 1% und werden in der Regel vernachlässigt.

⁴Mu-Metall der Firma Vakuum Schmelze

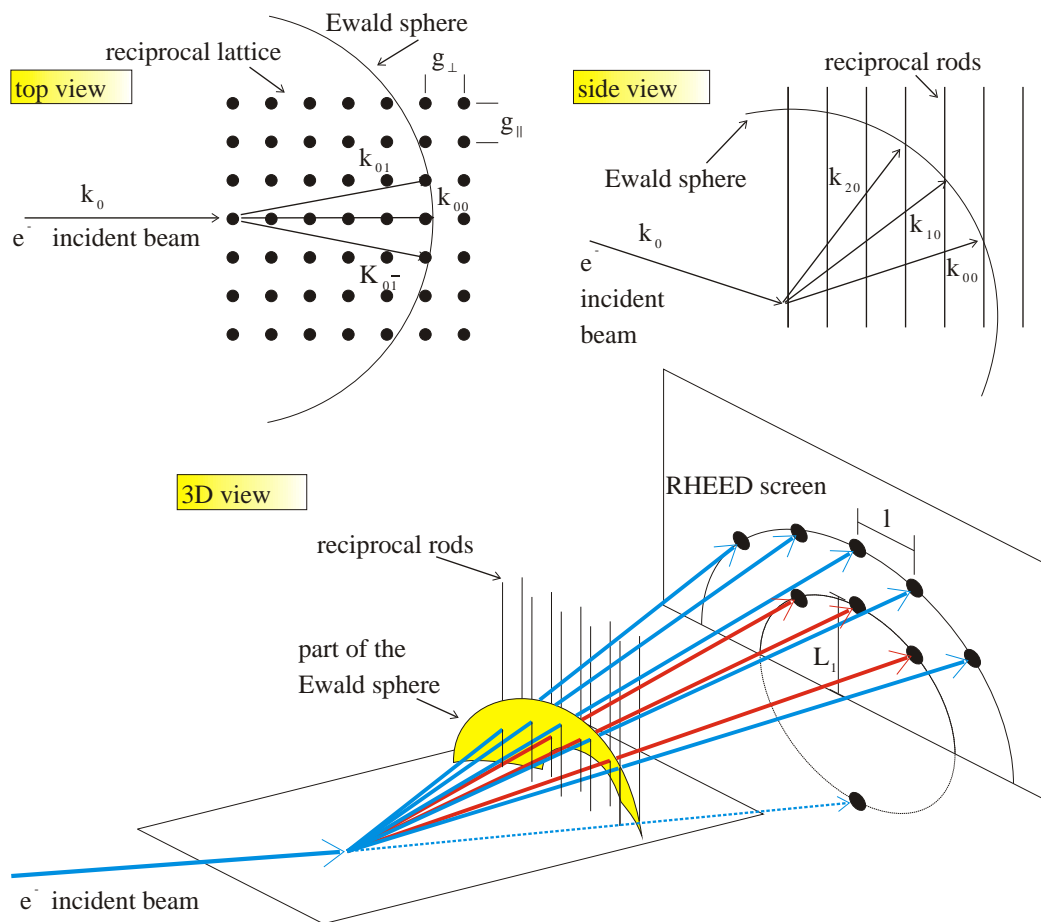


Abbildung 5.4: Konstruktion eines RHEED-Bildes.

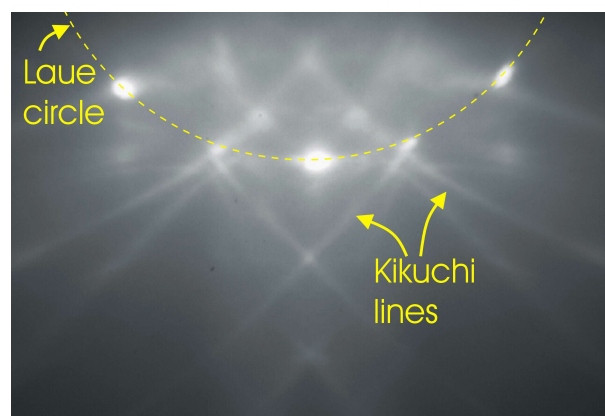


Abbildung 5.5: RHEED-Bild eines SrTiO_3 Substrats unter UHV-Bedingungen. Die Reflexe liegen auf dem 0-ten Laue-Kreis. Die Kreise höherer Ordnung sind nicht gezeigt. Die Kikuchi-Linien entstehen durch inelastische Streuprozesse.

Die Differenz des Wellenvektors \vec{k} (ausfallende Welle) zum Wellenvektor \vec{k}_0 (einfallende Welle) muss einem reziproken Gittervektor \vec{G} entsprechen:

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G}$$

Da bei RHEED die Elektronen durch den streifenden Einfall nur an den obersten Atomen gebeugt werden liegt hier statt des üblichen 3 dimensional Gitters ein 2 dimensionales Gitter vor. Das reziproke Gitter solch eines 2 D Gitters besteht aus unendlich langen parallelen Stangen [52] (siehe Abb. 5.4). Da nur elastisch gestreute Elektronen betrachtet werden sollen, muss weiterhin gelten:

$$|\vec{k}| = |\vec{k}_0|$$

In der Abbildung 5.4 wird dies durch die Ewaldkugel mit Radius $|\vec{k}|$ dargestellt.

In dem RHEED-Bild sieht man nun mehrere Reflexe, die auf den so genannten Laue-Kreisen liegen. Der direkt reflektierte Strahl (0,0) liegt auf dem 0-ten Laue-Kreis. Der Teil des Elektronenstrahls, der an der Probe vorbei geht, wird als (0,0,0) Reflex bezeichnet. Die anderen Reflexe werden nach dem reziproken Gittervektor bezeichnet, den sie aufgenommen haben.

Die Größe der reziproken Gittervektoren g_\perp (senkrecht zum einfallenden Strahl) und g_\parallel (parallel zum einfallenden Strahl) lässt sich aus der Lage l des RHEED-Reflexes und dem Abstand L (Probe-Schirm) berechnen:

$$ng_\parallel = k_0 \left[\cos \theta - \frac{1}{\sqrt{(L_n/L)^2 + 1}} \right] \quad (n \in \mathbb{N})$$

(Diese Formel gilt für Reflexe, die auf der selben Achse wie der (0,0) und der (0,0,0) Reflex liegen.)

$$ng_\perp = \frac{k_0}{\sqrt{(L_n/nl)^2 + 1}} \quad (n \in \mathbb{N})$$

(Diese Formel gilt für den senkrechten Abstand nl eines Reflexes zum (0,0) Reflex⁵.)

Für kleine Winkel gilt $nl \ll L$ und somit:

$$ng_\perp = \frac{nl}{L} k_0$$

⁵die senkrechten Abstände zum (0,0) Reflex sind für kleine Winkel äquidistant

5.3 Streutheorie

Im vorherigen Abschnitt wurde die Streuung der Elektronen grafisch behandelt. Formal wird die Streuung in der kinematischen bzw. dynamischen Streutheorie behandelt. In der kinematischen Beugungstheorie werden nur Einfachstreuungen betrachtet. Diese erhält man formal durch die erste Bornsche Näherung. Elektronen der Energie $E = \hbar^2 k_0^2 / 2m_e$ werden am Potential des Kristalls gestreut. Nach [55] kann das Potential eines Atoms $V_A(\vec{r})$ mit Atomzahl Z genähert werden durch:

$$V_A(\vec{r}) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\vec{r}} \exp(-\vec{r}/a)$$

Dabei ist a die Thomas Fermi Streulänge: $a = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2 Z^{1/3}$. In Bornscher Näherung ist dann der Streuquerschnitt σ gegeben durch:

$$\sigma = \frac{16\pi m_e^2 e^4}{\hbar^4 (4\pi\epsilon_0)^2} \frac{Z^2 a^4}{(4k_0^2 a^2 + 1)}$$

Der Streuquerschnitt verhält sich demnach näherungsweise invers zur Elektronenenergie und proportional zu $Z^{4/3}$. Die Amplitude der gestreuten Elektronenwelle in Richtung \vec{k} ergibt sich dann zu:

$$f(\vec{k}) = -\frac{m_e I_0}{2\pi\hbar^2} \int \exp(i(\vec{k}_0 - \vec{k}) \cdot \vec{r}) V_A(\vec{r}) d\vec{r}$$

Das Kristallpotential $V_K(\vec{r})$ setzt sich nun aus dem Potential der Atome, die an den Positionen \vec{R}_i sitzen, zusammen.

$$V_K(\vec{r}) = \sum_i V_A(\vec{r} - \vec{R}_i)$$

Für die Amplitude der am Kristall gestreuten Welle in Richtung \vec{k} gilt dann (siehe [52, 55]):

$$F(\vec{k}) = -\frac{m_e I_0}{2\pi\hbar^2} \sum_i \int \exp(i(\vec{k}_0 - \vec{k}) \cdot \vec{r}) V_A(\vec{r}) d\vec{r} \exp(i(\vec{k}_0 - \vec{k}) \cdot \vec{R}_i)$$

Das Integral ($\int \dots$) in obiger Formel wird als Atomformfaktor und die Summe ($\sum_i \dots$) als Strukturformfaktor bezeichnet.

In der dynamischen Streutheorie werden auch inelastische und Vielfach-Streuprozesse betrachtet [52]. Diese ist z.B. für die Erklärung der Kikuchi-Linien [57] (siehe Abb. 5.5) erforderlich. Dabei wird in einem ersten Streuprozess das Elektron in den Kristall hinein gestreut. In einem zweiten Streuprozess wird das Elektron dann auf den RHEED-Schirm gestreut. Mit der dynamischen Streutheorie lässt sich dann auch der Verlauf der Kikuchi-Linien bestimmen [52].

5.4 Zusammenhang RHEED-Bild und Oberflächenmorphologie

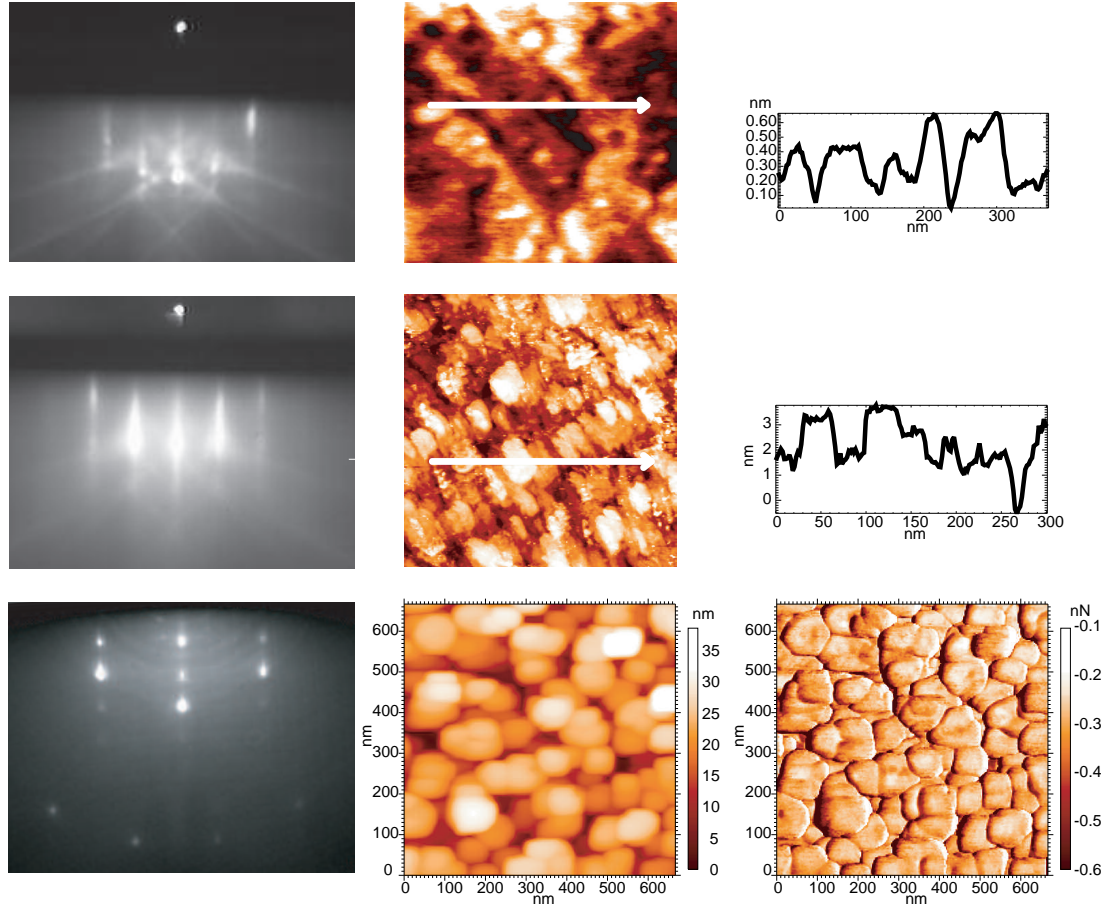


Abbildung 5.6: Vergleich zwischen RHEED-Bild und AFM-Bild verschiedener Oberflächen. Oben: 8 Monolagen LBMO auf STO. Mitte: 54 Monolagen LBMO auf STO. Unten: 40nm LBMO auf STO.

Aus der Analyse eines RHEED-Bildes lassen sich Rückschlüsse auf die Filmoberfläche ziehen. Dies ist besonders hilfreich beim Wachstum von Heterostrukturen, da man schon während des Filmwachstums Informationen über die späteren Grenzflächen erhält. Abbildung 5.6 zeigt drei typische RHEED-Muster und die dazugehörigen Oberflächen. In der Abbildung ist oben das RHEED-Bild eines 8 Monolagen (3,2 nm) dicken LBMO-Films zu sehen. Der Film wurde auf einem unbehandelten STO-Substrat gewachsen. Die RHEED-Reflexe sind scharf und liegen auf dem Laue-Kreis. In der Mitte der Abbildung ist das RHEED-Bild eines 54 Monolagen dicken Films zu sehen. In dem STM⁶ Bild erkennt man Inseln mit einer

⁶STM = Scanning Tunneling Microscope, das AFM verfügt auch über eine STM Einrichtung. Da der Film elektrisch leitend ist, kann dies hier eingesetzt werden.

Höhe von ca. 2 nm und einem Durchmesser von ca. 50 nm. Solch ein Inselwachstum (Volmer-Weber Wachstum⁷) wurde bei der Herstellung von Manganatfilmen nur sehr selten beobachtet. Mögliche Ursachen für solch einen Wachstumsmodus sind zu kleine Laserenergie durch ein verschmutztes Lasereingangsfenster oder eine unzureichende Qualität der Targetoberfläche. Aber regelmäßige Reinigung des Laserfensters und gründliches Schleifen des Targets führte fast immer zum Lagenwachstum der Manganatfilme. Auch wurden die Filme, die in Abbildung 5.6 gezeigt sind, auf unbehandelten STO-Substraten hergestellt. Dort lagen möglicherweise durch Verunreinigungen Keimzellen für die gewachsenen Inseln vor. Die RHEED-Reflexe eines Films mit Inselstruktur sind hier deutlich verbreitet. Nach [56] ist die Halbwertsbreite der Reflexe proportional zu $1/\text{Inselgröße}$. Dies ist ähnlich zur Beugung am Spalt in der Optik. Dort sind die Interferenzmaxima ebenfalls proportional zu $1/\text{Spaltbreite}$. In der Abbildung ist unten das RHEED-Bild eines 54 nm dicken LBMO-Films gezeigt. Dieser Film entstand durch weitere Ablation von LBMO auf den in der Mitte gezeigten Film. Die Inseln haben immer noch eine Größe von 50 nm. Die Höhe beträgt hier aber über 10 nm. Die Elektronen durchdringen diese Inseln und es entsteht ein so genanntes Durchstrahlungsbild [58]. Der RHEED-Strahl ist hier nicht mehr oberflächensensitiv, da die Elektronen das Material durchstrahlen. Somit gibt das RHEED-Bild die Volumeneigenschaften des Films wieder. Das reziproke Gitter besteht dann nicht mehr aus Stangen, sondern aus Punkten. Die Bragg-Bedingung wird exakt nur für ganz wenige Punkte erfüllt. Aber zum einen gilt die Bragg-Bedingung exakt nur für ein unendlich ausgedehntes Gitter, zum anderen spielen hier vermehrt inelastische Stöße eine Rolle [58].

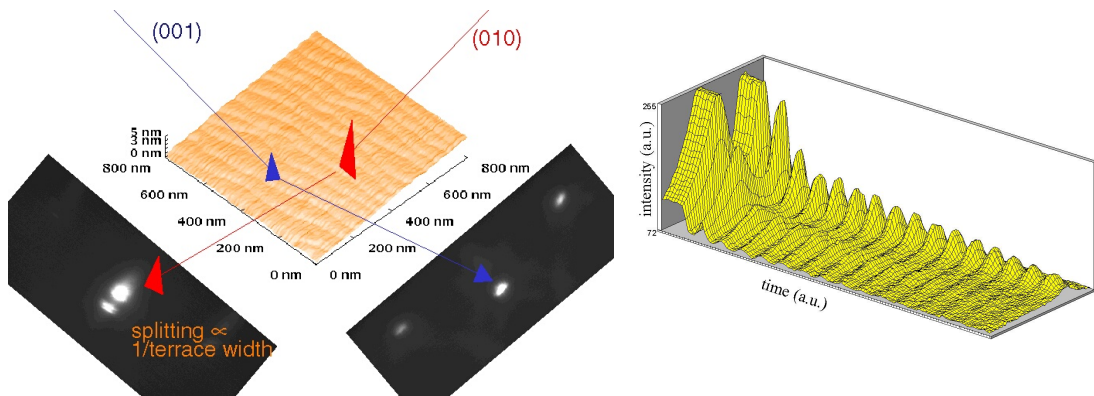


Abbildung 5.7: Der Mismatch (hier ca. $0,35^\circ$) des Substrats macht sich durch ein Aufsplitten des (0,0) Reflexes bemerkbar. Die Abbildung rechts zeigt ein Linienprofil durch diesen Doppelpeak während des Wachstums von LBMO.

Das AFM-Bild in Abbildung 5.7 zeigt ein SrTiO_3 Substrat, dessen Fehlschliff (Mismatch) mit $0,35^\circ$ relativ hoch ist. Durch Zufall ist bei diesem Substrat der Fehl-

⁷eine Mischung aus Lage-für-Lage- gefolgt von einem Insel-Wachstum wird auch Stranski-Krastanov Wachstum genannt

schliff nahezu parallel zur a -Achse des Substrats. Dadurch ergibt sich ein Unterschied für die RHEED-Bilder, die in (100) und (010) Richtung aufgenommen werden. Rechts unten in der Abbildung ist das RHEED-Bild gezeigt, bei dem die Elektronen parallel zu den Stufenkanten auf das Substrat treffen. Dementsprechend ist in dem RHEED-Bild kein Einfluss des Fehlschliffs zu sehen. Links unten ist das RHEED-Bild gezeigt, bei dem die Elektronen senkrecht zu den Stufenkanten auf das Substrat treffen. Der (0,0) Reflex ist hier um $\Delta\theta_f = 0,17^\circ$ aufgespalten. Die Aufspaltung ergibt sich aus der Interferenz der Elektronen, die an verschiedenen Terrassen gestreut werden. Nach [54] lässt sich aus dem Fehlschliff θ_C , dem Einfallswinkel θ_i und der Lage des Doppelreflexes $\langle\theta_f\rangle$ die Aufspaltung $\Delta\theta_f$ des Reflexes bestimmen:

$$\Delta\theta_f = \frac{(\lambda/d) \cdot \theta_C \cos \theta_i}{\langle\theta_f\rangle + \theta_C \cos \theta_i} \quad (5.1)$$

Mit dem Fehlschliff θ_C , der aus der AFM-Messung bestimmt wurde ($\theta_C=0,35^\circ$), berechnet sich $\Delta\theta_f = 0,18^\circ$. Dies stimmt mit dem tatsächlich gemessenen Wert gut überein.

Auf dieses Substrat wurde ein LBMO-Film aufgewachsen. Die RHEED-Oszillationen (siehe Kap. 5.5), die während des Wachstums aufgenommen wurden, sind in Abbildung 5.7 (rechts) gezeigt. Man sieht, dass der Reflex, der durch den Fehlschliff hervorgerufen wird, nach ca. 2 Monolagen deutlich reduziert ist.

5.5 RHEED-Oszillationen

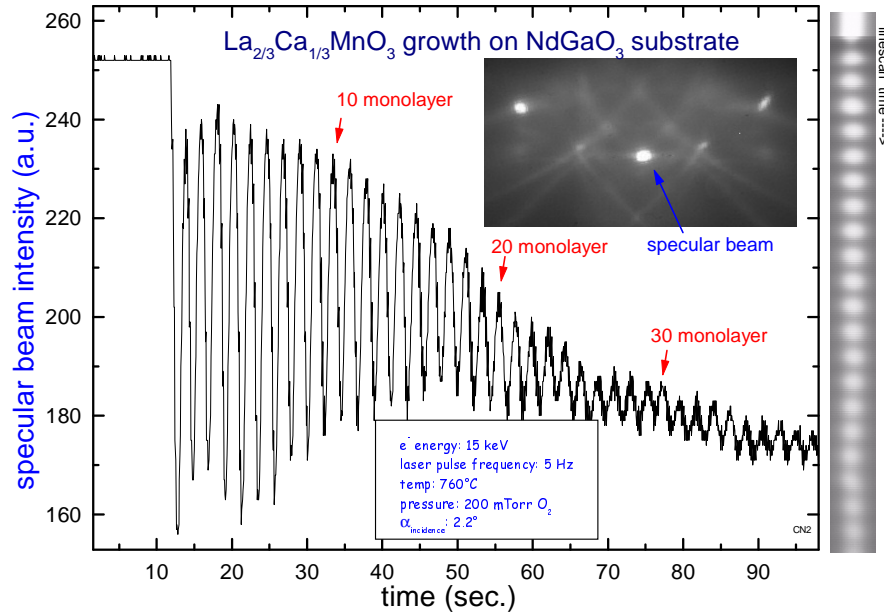


Abbildung 5.8: RHEED-Oszillationen während des Wachstums von LCMO auf einem unbehandelten NGO Substrat.

RHEED-Oszillationen wurden zum ersten mal 1981 von Harris et al. [59] während des Wachstums von Sn dotiertem GaAs beobachtet. Diese Filme wurden mittels MBE⁸ unter UHV-Bedingungen hergestellt. Abbildung 5.8 zeigt die Intensität des direkt reflektierten Elektronenstrahls während des Wachstums von LCMO auf einem unbehandelten NGO Substrat bei einem Sauerstoffpartialdruck von 200 mTorr (26 Pa). Die Intensität oszilliert und eine Oszillationsperiode entspricht dem Wachstum einer Monolage LCMO (3,85 Å). Dies wird mit der Filmdickenbestimmung über die Röntgenreflektivität (siehe Kap. 6.4) und durch TEM⁹ (siehe Abb. 5.11) bestätigt. Die RHEED-Oszillationen sind somit mit einem *Lage für Lage*-Wachstum verknüpft. Dieser Wachstumsmodus wird auch *Frank - van der Merwe*-Wachstum genannt. Intuitiv sind die RHEED-Oszillationen leicht verständlich. Wenn eine Monolage fertig gewachsen ist, hat man eine glatte Oberfläche und die Reflektivität ist maximal. Wenn eine Monolage halb gewachsen ist, so ist die Oberfläche rau und die Intensität des reflektierten Elektronenstrahls befindet sich im Minimum. (Theoretische Modelle zur Beschreibung der RHEED-Oszillation werden weiter unten vorgestellt.)

⁸MBE = Molecular Beam Epitaxy

⁹TEM = Transmission Electron Microscopy

Auch nach 30 Monolagen sind immer noch deutliche RHEED-Oszillationen in Abbildung 5.8 zu sehen, aber die Amplitude nimmt mit der Zeit ab. Zum Vergleich ist in Abbildung 5.9 das Wachstum von LBMO auf einem mit Flusssäure behan-

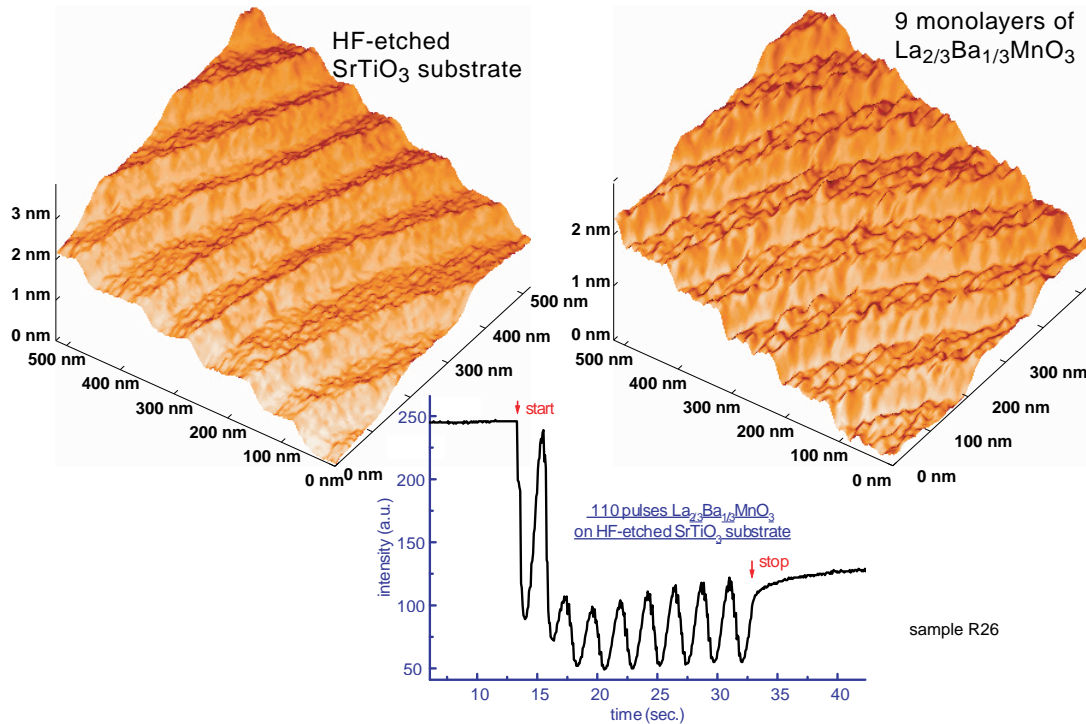


Abbildung 5.9: RHEED-Oszillationen während des Wachstums von LBMO auf einem behandelten STO-Substrat. Es ist die Oberfläche vor und nach dem Wachstum von 9 Monolagen LBMO gezeigt.

delten STO-Substrat gezeigt. Hier nimmt die Amplitude der Oszillation schon nach der ersten Monolage deutlich ab. Dies bedeutet aber nicht, dass dieser Film schlechter wächst als der LCMO-Film. Der LBMO-Film wurde, im Gegensatz zum LCMO-Film auf NGO, auf einer nahezu perfekten Oberfläche aufgewachsen, wie man dem AFM-Bild links in der Abbildung 5.9 entnehmen kann. Die Beobachtung der Intensität des reflektierten Strahls (Abb. 5.9 Mitte) zeigt, dass das Wachstum nach 9 Monolagen gestoppt wurde. In dem AFM-Bild dieses Films (Abb. 5.9 rechts) erkennt man immer noch die Stufen, die durch den Fehlschliff des Substrats vorgegeben sind. Aber auf den Terrassen hat die Rauigkeit leicht zugenommen. Dies erklärt möglicherweise den Abfall der Intensität des reflektierten Elektronenstrahls (Man beachte, dass das Wachstum nicht exakt nach 9 Monolagen gestoppt wurde). Da der LCMO-Film auf einem unbehandelten Substrat aufgewachsen wurde, ergibt sich hier kein Unterschied in der Rauigkeit von Film und Substrat. Dadurch ist die Intensität des RHEED-Reflexes auch nach über 10 Monolagen noch mit der Intensität, die durch das Substrat gegeben war, vergleichbar.

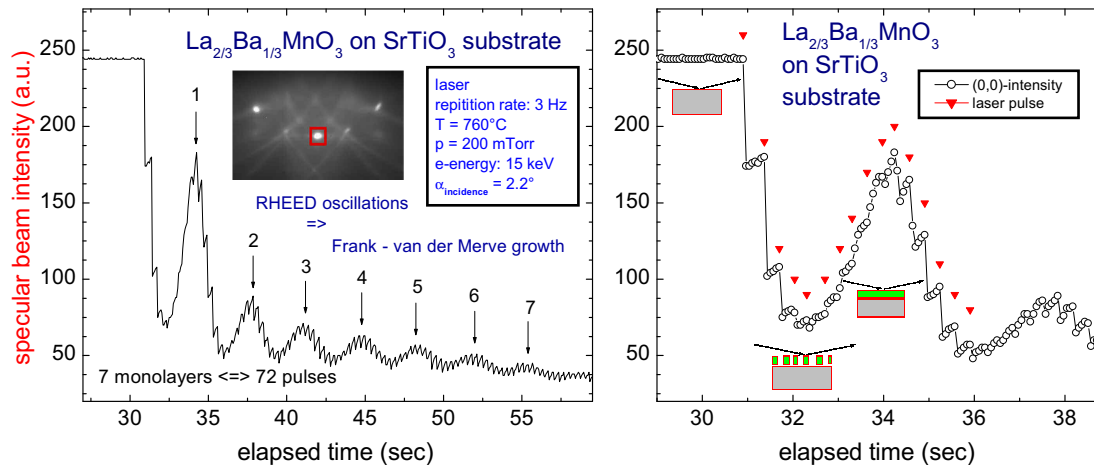


Abbildung 5.10: Ausschnitt aus der RHEED-Oszillation, die während des Wachstums von LBMO aufgenommen wurde.

In Abbildung 5.10 ist ein Ausschnitt aus einer RHEED-Oszillation gezeigt. Um mehr Datenpunkte zu erhalten, wurde dieser Film mit einer Laserpulsfrequenz von lediglich 3 Hz hergestellt. Die roten Dreiecke in dem Graph geben den Zeitpunkt eines Laserpulses an. Man erkennt, dass in der ersten Hälfte der RHEED-Periode nach einem Laserpuls die Intensität schlagartig abnimmt. In der zweiten Hälfte hingegen nimmt sie nach einem Puls direkt zu. Mit jedem Puls wird Material für ca. 1/10 Monolage Film aufgebracht. Dies erhöht die Rauigkeit der Oberfläche und führt somit zu einem Abfall der Intensität. Wenn allerdings bereits eine halbe Monolage gewachsen ist, wird durch das Aufbringen einer zehntel Monolage die Rauigkeit erniedrigt. Somit steigt die Intensität. Nach jedem Laserpuls relaxiert die Oberfläche durch die hohe Substrattemperatur. Dies führt zu einem langsamen Steigen der RHEED-Intensität.

Im Folgenden sollen zunächst einige wichtige Begriffe, wie *off-Bragg-Bedingung*, *Phase* und *diffuse Streuung an Stufenkanten*, beschrieben werden. Diese werden zur Erklärung der RHEED-Oszillationen benötigt. Da es zur Zeit noch keine vollständige Beschreibung der RHEED-Oszillationen gibt, werden die Phänomene kurz beschrieben und im Kapitel 5.5.3 nochmal zusammenfassend diskutiert.

5.5.1 Einfluss des Elektroneneinflusswinkels

Während des Filmwachstums ändert die oberste Lage ihren Bedeckungsgrad θ_B . Es kommt dann zu Interferenz zwischen den Elektronen, die an der teilweise bedeckten obersten Lage reflektiert werden, und den Elektronen, die an der darunter liegenden Lage reflektiert werden. In diesem Zwei-Niveau-Modell-System [54, 63]

erhält man konstruktive Interferenz, wenn die Bragg-Bedingung erfüllt ist:

$$2d \sin(\alpha) = n\lambda \quad (n \in \mathbb{N}) \quad (5.2)$$

(d = Filmgitterkonstante, α = Elektroneneinfallswinkel, λ = Elektronenwellenlänge.) Wenn gilt: $n + \frac{1}{2} \in \mathbb{N}$, so ist man in der so genannten *off-Bragg*-Bedingung. Dann hat man bei einem Bedeckungsgrad $\theta_B=0,5$ durch destruktive Interferenz ein Intensitätsminimum im reflektierten Elektronenstrahl.

Der Begriff *Bragg-Bedingung* wurde von Lent *et al.* [63] für die Beschreibung der konstruktiven Interferenz an Stufen der Höhe d gewählt. In diesem Fall spielt Brechung keine Rolle. Aber im Kristall erfährt der Elektronenstrahl eine Brechung. Der Winkel α_0 , mit dem der Elektronenstrahl auf die Probe trifft beträgt im Kristall α_i . Dieser Winkel wird annähernd beschrieben durch [62]:

$$\cos(\alpha_0) = \cos(\alpha_i) \sqrt{1 - \frac{V_0}{E}} \quad (5.3)$$

Dabei ist V_0 ein negativer Wert, der als inneres Potential bezeichnet wird und den Gewinn der potentiellen Energie darstellt, den ein Elektron der Energie E erfährt, wenn es in den Kristall übergeht¹⁰. Der Begriff *Bragg-Bedingung* ist also leicht irreführend, da er nicht den Winkel angibt, unter dem innerhalb des Kristalls konstruktive Interferenz vorliegt.

Abbildung 5.11 zeigt die RHEED-Oszillationen, die während des Wachstums einer LBMO/LCMO-7-fach Lage aufgenommen wurde. Für jede Mangananlage wurden jeweils 110 Laserpulse verwendet. Man erkennt, dass man sowohl in der *off-Bragg*-Bedingung (hier $n=2,5$ und $n=3,5$) als auch in der Bragg-Bedingung (hier $n=3$) RHEED-Oszillationen erhält. Dies lässt sich nicht mit dem Interferenz-Bild erklären, da in diesem Bild in der Bragg-Bedingung immer konstruktive Interferenz vorliegt, und somit immer maximale Intensität des reflektierten Elektronenstrahls erreicht wird. Eine Erklärung für das Auftreten von RHEED-Oszillationen in der Bragg-Bedingung liefert das *step density* Modell (siehe Kap. 5.5.3). Nach diesem Modell werden die Elektronen an den Stufenkanten diffus gestreut. Da bei einer halben Monolage die Anzahl der Stufen groß ist, werden viele Elektronen diffus gestreut und die Intensität des Elektronenstrahls wird minimal. Es gibt aber auch den Fall, dass bei halber Bedeckung die Intensität des direkt reflektierten Elektronenstrahls maximal ist [61, 62]. Mittels dynamischer Streutheorie lässt sich zeigen, dass die Reflektivität mit der Stufenanzahl ansteigen kann [68]. (Auch wenn dies intuitiv nicht verständlich ist, so reflektiert unter bestimmten Umständen eine raue Oberfläche besser als eine glatte.)

Es wurde experimentell nachgewiesen, dass die RHEED-Oszillationen stark ausgeprägt sind, wenn der Einfallswinkel so gewählt wird, dass die reflektierte Inten-

¹⁰für III-V Halbleiter beträgt V_0 -11 eV bis -15 eV

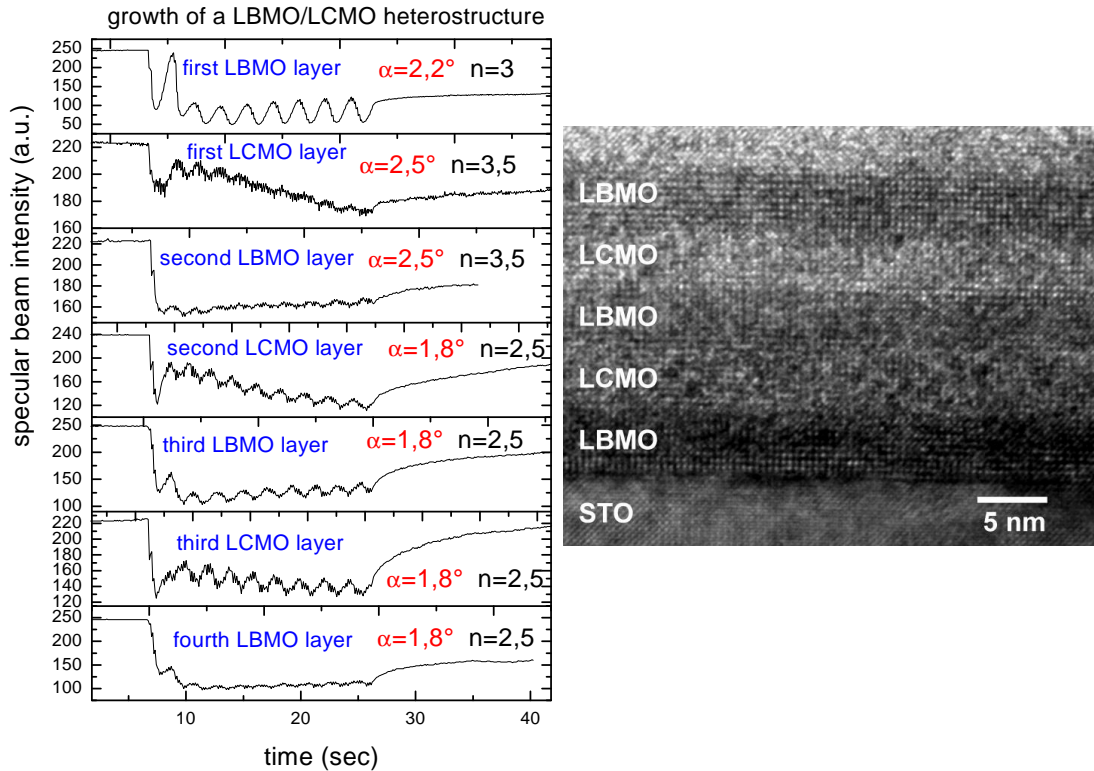


Abbildung 5.11: RHEED-Oszillationen während des Wachstums einer LBMO/LCMO 7-fach Lage und TEM-Bild (aus [64]) dieser Heterostruktur.

sität maximal ist [62]. Daher wird in der Regel vor der Aufnahme einer RHEED-Oszillation der Verkipfungswinkel des Substrats so eingestellt, dass die Intensität des (0,0) Reflexes maximal ist.

In dem TEM Bild (Abb. 5.11 rechts) erkennt man, dass jeder RHEED-Oszillation einer Monolage $\text{La}_{2/3}\text{X}_{1/3}\text{MnO}_3$ ($\text{X}=\text{Ba}, \text{Ca}$) entspricht. Obwohl sich die Dichte von LBMO und LCMO nur gering unterscheidet ¹¹, lassen sich die einzelnen Lagen deutlich unterscheiden. Der Helligkeitsverlauf in diesem TEM Bild (unten dunkel und oben heller) ist präparationsbedingt [64]. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist hier keine Interdiffusion zwischen LBMO und LCMO zu erkennen. Eine AFM-Aufnahme der ersten LBMO-Lage ist in Abbildung 5.9 gezeigt.

5.5.2 Phase der RHEED-Oszillationen

Abbildung 5.12 zeigt die Intensitäten des (01), (0 $\bar{1}$) und (00) Reflexes während des Wachstums von LCMO. Die Intensitäten des (01) und (0 $\bar{1}$) verhalten sich

¹¹das TEM ist auf die Anzahl der Elektronen in der Atomhülle sensitiv

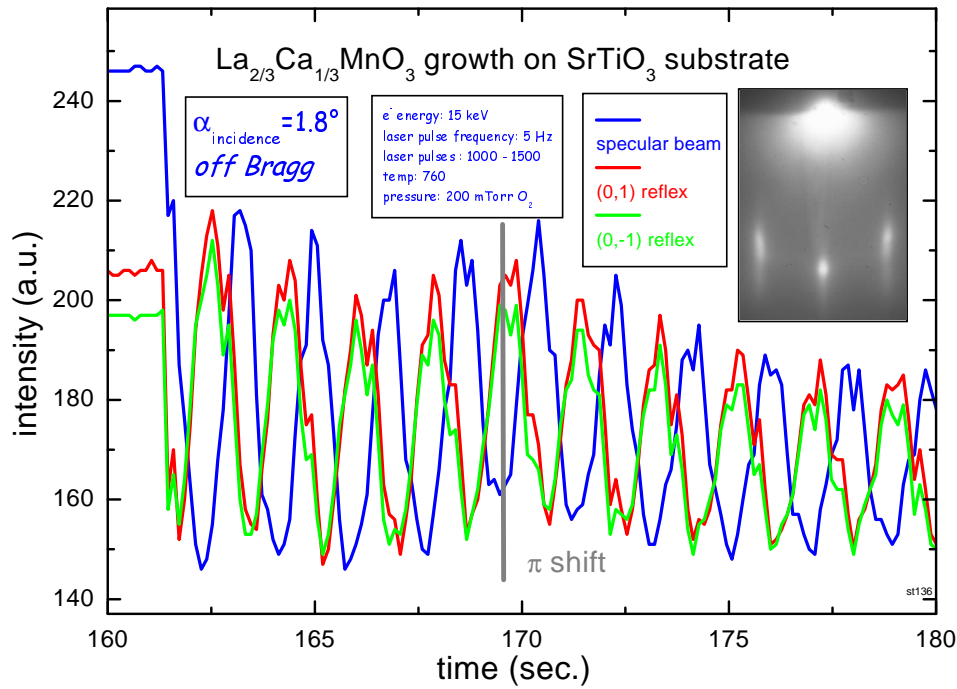


Abbildung 5.12: RHEED-Oszillationen während des Wachstums von LCMO. Es zeigt sich, dass der (01) und der (0 $\bar{1}$) Reflex gegenphasig zum (00) Reflex verlaufen. Das RHEED-Bild ist bei einem Prozessdruck von 200 mTorr (26 Pa) nach 1000 Laserpulsen LCMO aufgenommen worden.

gegenphasig zum (00) Reflex. Dies wird auch bei Wachstum von Halbleiterfilmen beobachtet [60]. Auch ändert sich die Phase des direkt reflektierten Strahls, wenn man den Einfallswinkel ändert [61]. Dieses Verhalten wird mit der unterschiedlichen Dominanz von diffuser (inkohärenter) und elastischer (kohärenter) Streuung erklärt. Wenn der direkt reflektierte Strahl in der *off-Bragg*-Bedingung auf die Probe trifft, dominiert der elastische (kohärente) Anteil. Wenn eine Monolage halb gewachsen ist, so ist durch destruktive Interferenz die Intensität des (0,0) Reflexes im Minimum. Wenn aber die Elektronen in Bragg-Bedingung auf die Probe fallen, entsteht immer konstruktive Interferenz und man sollte keine RHEED-Oszillationen sehen. Dass man doch welche sieht, liegt an den Elektronen, die diffus an den Stufenkanten gestreut werden. Nach [62] nimmt die diffuse Streuung mit der Stufenanzahl zu. Bei halber Bedeckung ist die Stufendichte groß und somit erhält man ein Maximum im (0,0) Reflex. Da beim (0,1) Reflex ebenfalls die diffuse Streuung dominiert verhält sich diese Oszillation gegenphasig zum (0,0) Reflex, wenn der Elektronenstrahl in Bragg-Bedingung auf die Probe trifft. In der RHEED-Oszillation, die in Abbildung 5.12 gezeigt ist, trifft der Elektronenstrahl unter einem Winkel von $1,8^\circ$ auf die Probe. Dies ist die *off-Bragg*-Bedingung mit $n=2,5$, d.h. der Gangunterschied zwischen den beiden interferierenden Wellen beträgt $2,5\lambda$ für den (0,0) Reflex. Der (0,1) Reflex verlässt die Probe unter

einem Winkel von $1,1^\circ$. Hier beträgt der Gangunterschied zwischen den beiden Wellen 2λ . Es liegt also konstruktive Interferenz vor, und somit kann mit dem Interferenzbild diese RHEED-Oszillation des (0,1) Reflexes nicht erklärt werden. Beim (0,1) Reflex dominiert dann die diffuse Streuung.

Unter bestimmten Einfallswinkel erhält man eine Verdoppelung der Oszillationsfrequenz. Dobson *et al.* [62] erklären dies mit einer Superposition der elastischen und diffusen Streuung. Dies bedeutet: die ungeradzahligen Maxima entsprechen einem Maximum im RHEED-Reflex durch diffuse Streuung bei halber Bedeckung. Die geradzahligen Maxima einem Maximum durch konstruktive Interferenz bei vollständiger Bedeckung.

5.5.3 Theoretische Modelle der RHEED-Oszillationen

In dem kinematischen Interferenz-Bild wird nur die Interferenz zweier Elektronenstrahlen betrachtet, die an der obersten Lage und der darunter liegenden reflektiert werden. Für die Intensität des reflektierten Strahls gilt dann [63, 73]:

$$I(\vec{S}) = [\theta_B^2 + (1 - \theta_B)^2 + 2\theta_B(1 - \theta_B) \cos S_z d] 2\pi \delta(S_x) + 2C'_{ii}(S_x)(1 - \cos S_z d) \quad (5.4)$$

Dabei ist $\vec{S} = \vec{k} - \vec{k}_0$ der Impulsübertrag, C'_{ii} ist die Fouriertransformierte der Korrelationsfunktion. Die Korrelationsfunktion gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Atom am Ort X ein Partneratom findet. Die Funktion (5.4) wird Null für halbe Bedeckung ($\theta_B = 0,5$), wenn die Elektronen in *off-Bragg*-Bedingung auf die Probe treffen. Dieses Modell erklärt die RHEED-Oszillationen für die *off-Bragg*-Bedingung. Auch lässt sich mit diesem Modell das Aufsplitten des (0,0) Reflexes auf gestuften Substraten erklären (vergl. Kap. 5.4). Die Formel (5.1) wird aus der Formel (5.4) hergeleitet. Aber in diesem Modell wird das Minimum für den reflektierten Elektronenstrahl bei halber Bedeckung ($\theta = 0,5$) erwartet. Abbildung 5.13 zeigt einen Ausschnitt aus einer aufgenommenen RHEED-Oszillation. Die blau markierten Stellen geben die Sollposition für das Minimum nach dem Interferenzmodell an. Man sieht, dass das Minimum früher auftritt. Da hier für eine Monolage nur ca. 10 Laserpulse nötig sind, ist dies in der Abbildung nur schwer zu erkennen. Bei Filmen, die mittels MBE hergestellt werden, liegt ein kontinuierlicher Materialtransport vor, und dieser Effekt ist deutlich zu sehen [52, 74]. Außerdem ist in diesem Interferenzmodell die Phase der RHEED-Oszillation unabhängig von dem Einfallswinkel. Beides wird in der Praxis nicht beobachtet. Deshalb sind Erweiterungen für dieses kinematische Modell nötig.

Das *step density* Modell [66, 67] berücksichtigt neben der kohärenten Bragg-Beugung noch Beiträge durch inkohärente Streuung an den Stufenkanten, deren

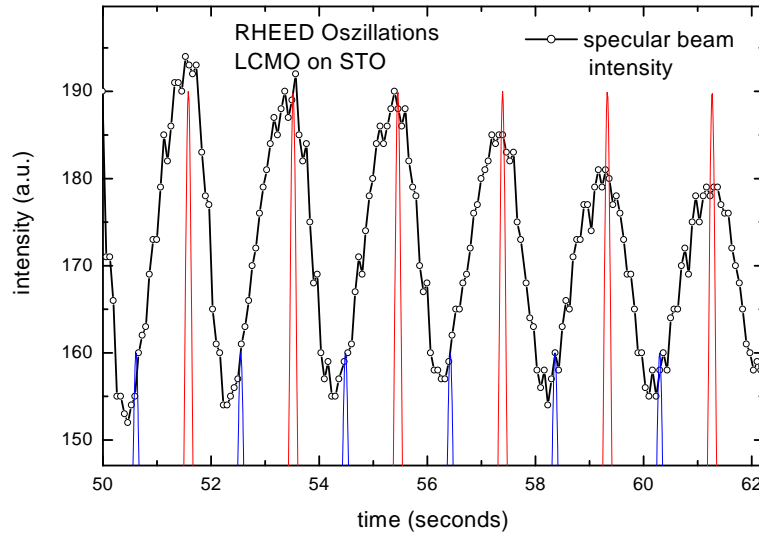


Abbildung 5.13: RHEED-Oszillationen während des Wachstums von LCMO. Das Minimum der Intensität liegt nicht genau in der Mitte zwischen zwei Maxima.

Anzahl mit dem Filmwachstum oszilliert. Das *step density* Modell entstand empirisch aus dem Vergleich von RHEED-Oszillationen und der Stufendichte, die aus Monte Carlo Simulationen berechnet wurde [71, 72]. STM Messungen bestätigen diesen Zusammenhang. Dabei wurde das RHEED-Signal mit der Filmoberfläche verglichen, nachdem der Film direkt nach der Herstellung abgekühlt wurde [70]. Mit dem *step density* Modell lässt sich die Verschiebung der Phase erklären, da man mit Veränderung des Einfallswinkels das Verhältnis von diffuser und kohärenter Streuung verändert. Aber es gibt Kritikpunkte an diesem Modell. Während sich nach [68] die Intensität des reflektierten Elektronenstrahls proportional zur Stufendichte verhält, ist sie nach [69] antiproportional zur Stufendichte. Einige Autoren bezweifeln somit die Anwendbarkeit des *step density* Modells [68, 74].

Neuere Modelle erklären die RHEED-Oszillationen ohne Verwendung des *step density* Modells. Nach [74] lässt sich die Phasenverschiebung auch mit elastischer Vielfachstreuung erklären. In diesem Modell wird die Interferenz zwischen den Elektronen betrachtet, die an der wachsenden Lage reflektiert werden, und den Elektronen, die an der wachsenden Lage gebrochen und an der darunter liegenden Lage reflektiert werden. Das Wachstum wird dabei dadurch simuliert, dass das innere Potential der wachsenden Lage linear mit der Bedeckung steigt. Die Veränderung des inneren Potentials lässt sich auch als Veränderung des Brechungsindex auffassen. Wenn der Elektronenstrahl in *off-Bragg*-Bedingung auf die Probe trifft, entsteht eine maximale Reflektivität, wenn der Brechungsindex einen Wert angenommen hat, der einen Gangunterschied von $n\lambda$ ($n \in \mathbb{N}$) zur Folge hat. Damit lässt sich dann die Verschiebung der Phase mit verändertem Einfallswinkel erklären. Nach [65] ergibt sich die Phasenbeziehung ebenfalls aus

einem Zusammenspiel von Elektronenstreuung und der Beugung der Elektronen an der Oberfläche.

Eine allgemein akzeptierte Erklärung der RHEED-Oszillationen steht also noch aus [65].

5.5.4 Stufenwachstum

Neben dem Lage-für-Lage-Wachstum gibt es noch das Stufenwachstum (engl. *step flow growth*). Dies wird erreicht, wenn die Beweglichkeit der Atome groß genug ist, um die Stufenkanten zu erreichen. Die Ionen sind dann an den Stufenkanten gebunden, da sie dort zwei Bindungen eingehen können. Zusätzlich zur Bindung zur Terrasse erfolgt noch eine Bindung zur Stufenkante. Somit wächst dann eine Stufe langsam nach vorne. Um solch ein Stufenwachstum zu beobachten, muss zum einen eine sehr hohe Temperatur vorliegen, zum anderen muss die Zeit zwischen zwei Laserpulsen groß genug sein, so dass sich die Ionen an die Stufen anlagern können. Abbildung 5.14 zeigt solch ein Wachstum am Beispiel einer Homoepitaxie von STO auf STO bei 1200°C (aus [75]). Temperaturen von 1200°C

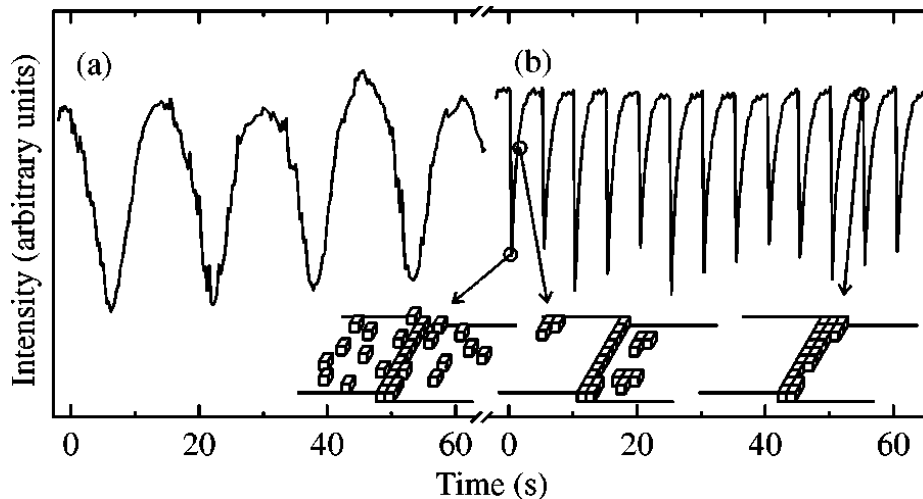


Abbildung 5.14: RHEED-Oszillationen während des Wachstums von STO auf STO bei a) 800°C und b) 1200°C (aus [75]). Bei 800°C liegt eine *layer-by-layer*- und bei 1200°C ein *step-flow*-Wachstum vor.

können mit unserer Anlage nicht erzielt werden. Man erkennt in dieser Abbildung, dass bei einer Temperatur von 800°C ein Lage-für-Lage Wachstum vorliegt. Bei 1200°C liegt ein Stufenwachstum vor. Dies erkennt man daran, dass nach jedem

Laserpuls die RHEED-Intensität drastisch einbricht und danach wieder auf den alten Wert zurückkehrt. Wenn die alte RHEED-Intensität erreicht ist, haben die Ionen die Stufenkanten erreicht und es liegt wieder eine atomar glatte Oberfläche vor. In diesem Wachstumsmodus ist es natürlich nicht möglich, eine Aufwachsrate durch das Abzählen von RHEED-Oszillationen zu bestimmen.

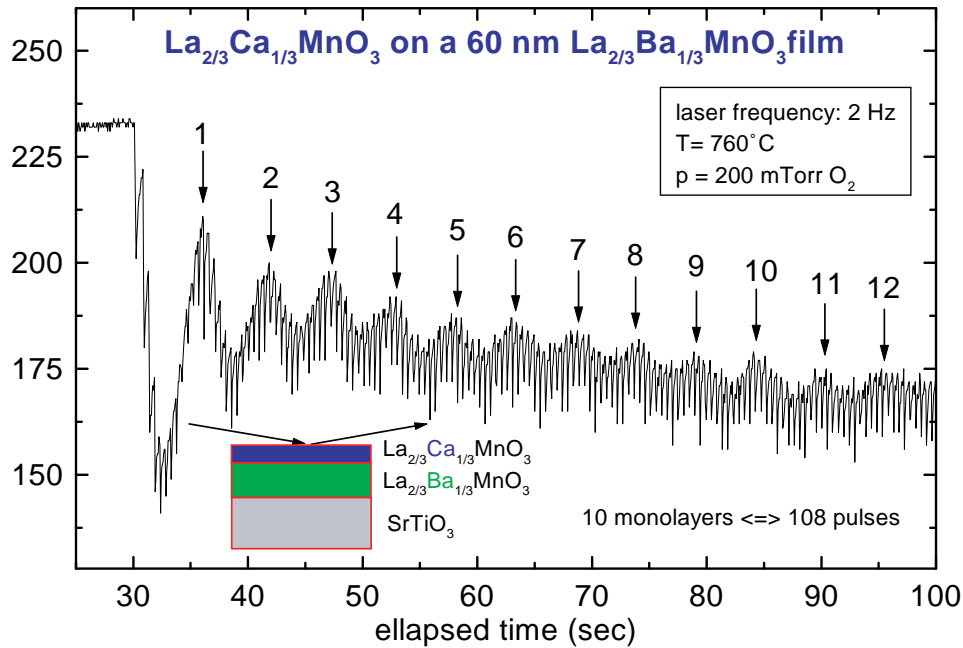


Abbildung 5.15: RHEED-Oszillationen während des Wachstums von LCMO auf einem 60 nm dicken LBMO-Film. Die RHEED-Oszillationen entsprechen einer Mischung aus *layer-by-layer*- und *step-flow*-Wachstum.

Abbildung 5.15 zeigt das Wachstum eines LCMO-Films auf einem 60 nm dicken LBMO-Film. Durch die erhöhte Oberflächenrauigkeit des LBMO-Films im Vergleich zu einem polierten STO-Substrat ist die Terrassenbreite deutlich reduziert. Dies ermöglicht zum Teil ein Stufenwachstum. Dies bedeutet, dass die Terrassenbreite klein genug ist, so dass die Ionen während ihrer Diffusion auf der Oberfläche auch bei einer Temperatur von 760°C eine Stufenkante erreichen. Dies hat zur Folge, dass die RHEED-Intensität relativ schnell wieder ansteigt. Der LCMO-Film wurde mit einer Laserpulsfrequenz von 2 Hz hergestellt. Im Vergleich zu den sonst üblichen 5 Hz bedeutet dies ein relativ langer Zeitabstand zwischen zwei Laserpulsen. Allerdings ist die Substrattemperatur mit 760°C nicht groß genug, um ein reines Stufenwachstum zu erzeugen. Man erkennt noch deutlich die RHEED-Oszillationen, die durch ein Lage-für-Lage-Wachstum erzielt werden. Für das homoepitaktische Wachstum von STO auf STO konnte gezeigt werden, dass die Temperatur, ab der man nur Stufenwachstum sieht, bei 1200°C liegt [75].

5.5.5 Erzwungenes Lagenwachstum

Die Relaxationsprozesse, die bei dem Stufenwachstum zu erkennen sind können auch beim Filmwachstum bei Temperaturen von 780°C genutzt werden. Da die Temperaturen niedriger als die 1200°C sind, die für das Stufenwachstum nötig sind, muss die Relaxationszeit deutlich erhöht werden.

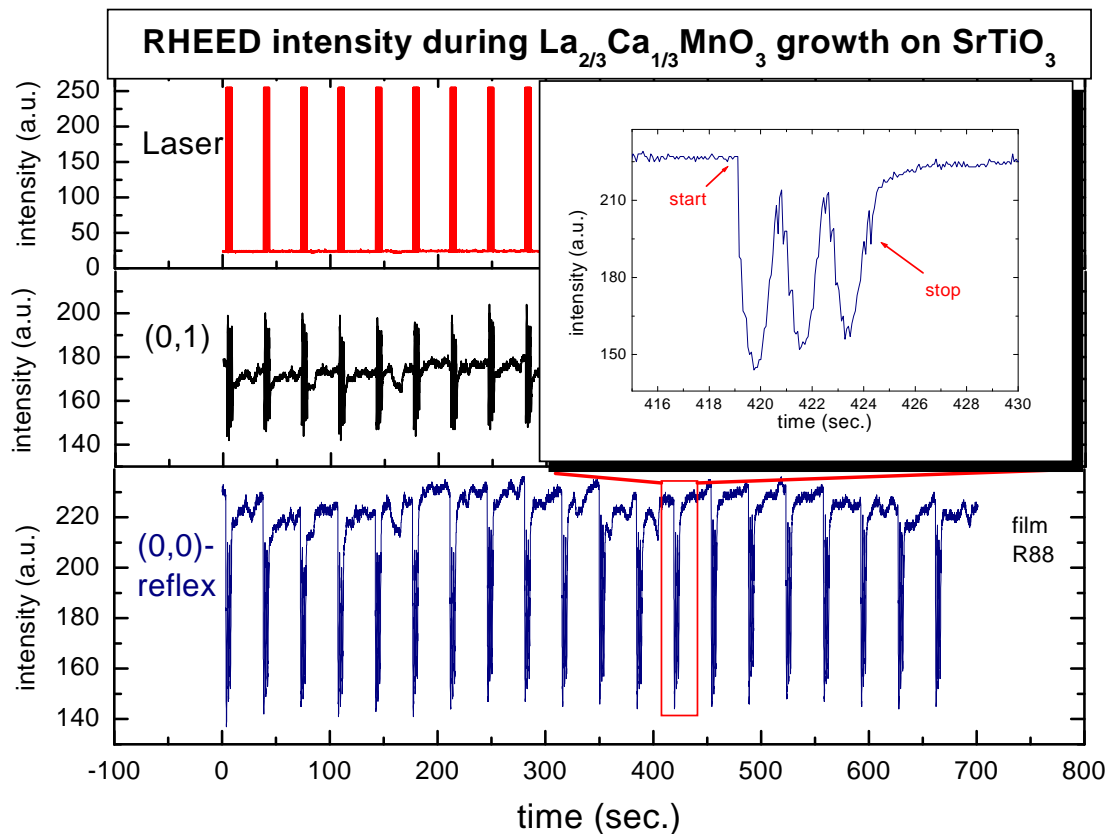


Abbildung 5.16: RHEED-Oszillationen während des Wachstums von LCMO auf einem STO-Substrat. Nach jedem Pulspaket à 28 Laserpulsen wurde der Oberfläche 30 Sekunden Zeit zum relaxieren gegeben. In dem *inset* ist zu erkennen, dass 28 Laserpulsen dem Wachstum von 3 Monolagen entspricht. (Der Beginn des Filmwachstums ist in Abb. 5.17 gezeigt.)

Abbildung 5.16 zeigt das Wachstum von LCMO auf STO bei einer Temperatur von 780°C. Nach 3 Monolagen wurde der Oberfläche 30 Sekunden Zeit zum relaxieren gegeben. Man erkennt, dass die RHEED-Intensität nach dieser Zeit ihren Startwert erreicht hat. Man kann somit davon ausgehen, dass die Oberfläche ebenfalls ihren Startwert erreicht hat.

Dieses erzwungene Lagenwachstum wurde zuerst von G. Koster *et al.* [76] beim homoepitaktischen Wachstum von STO auf STO angewendet.

Ein Problem bei dieser Methode stellt die Aufwachsrate dar. Diese muss genau bekannt sein, um die entsprechende Laserpulsanzahl, die für das Wachstum von drei Monolagen benötigt wird, zu bestimmen. Für das erzwungene Lagenwachstum wurden Pulspakete à 28 Laserpulse verwendet. In dem Inset in Abbildung 5.16 erkennt man, dass den 28 Laserpulsen ein Wachstum von 3 Monolagen LCMO entspricht. Bei genauer Betrachtung der Abbildung ist zu erkennen, dass etwas mehr Material als für 3 Monolagen nötig ablatiert wurden. Aber die 30 Sekunden Relaxationszeit reichen aus, damit sich das Material an den Stufenkanten anlagert. Dies hat aber zur Folge, dass sich der Fehler bei der Filmdickenbestimmung erhöht.

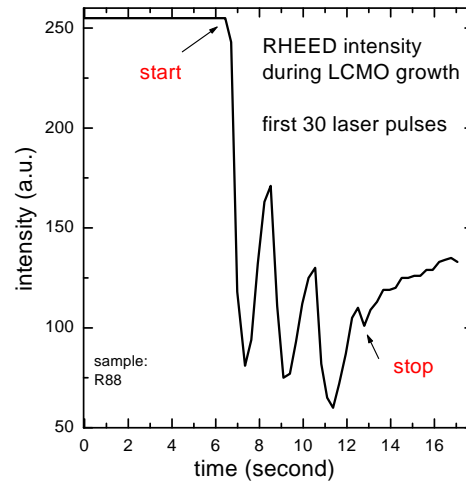


Abbildung 5.17: RHEED-Oszillationen während des Wachstums von LCMO auf einem STO-Substrat. Hier sind die ersten 30 Laserpulse gezeigt. Man erkennt, dass die RHEED-Intensität des Substrats nicht mehr erreicht wird.

Mit dieser Methode lässt sich die Oberflächenrauigkeit also auf einem konstanten Niveau halten. Allerdings entspricht die Oberflächenrauigkeit nicht der des Substrats. Dies wird in Abbildung 5.17 deutlich. Dort sind die RHEED-Oszillationen gezeigt, die beim Start des Filmwachstums aufgenommen wurden. Man erkennt, dass die RHEED-Intensität abnimmt und auch nach der Relaxation nicht mehr den Startwert erreicht. Bei dem Wachstum der ersten Monolagen wird also die Filmoberfläche bestimmt. Diese kann dann mit dem erzwungenen Lagenwachstum konstant gehalten werden.

Kapitel 6

Röntgenuntersuchung

Mit RHEED lässt sich das Wachstum und die Oberfläche der Filme analysieren. Mit der Atomaren-Kraft-Mikroskopie lässt sich die Oberfläche der Filme abbilden. Zur Analyse der Kristallstruktur des Films ist die Röntgenuntersuchung das Standardwerkzeug. Abbildung 6.1 zeigt eine schematische Zeichnung der Rönt-

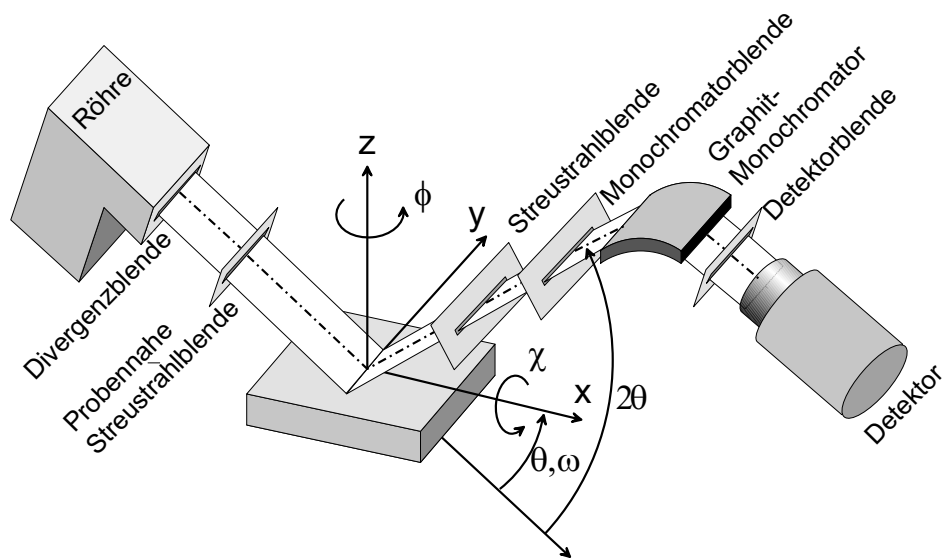


Abbildung 6.1: Schematische Zeichnung der Röntgenanlage (aus:[77]).

genanlage¹. In der Röntgenröhre wird die Kupfer-Anode mit Elektronen beschossen. Neben der Bremsstrahlung entsteht noch charakteristische Strahlung:

¹Röntgengoniometer D5000 der Firma AXS

	Energie (keV)	Wellenlänge λ (Å)
$\text{Cu}_{K\alpha 1}$	8,04778	1,54056
$\text{Cu}_{K\alpha 2}$	8,02779	1,5444
$\text{Cu}_{K\beta}$	8,90529	1,39222

Die Strahlung trifft auf die Probe und wird dort gebeugt. Zur Analyse der Kristallstruktur wird die intensitätsstarke $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Strahlung verwendet. Auf der Sekundärseite filtert ein gebogener Graphit Monochromator die Bremsstrahlung und die $\text{Cu}_{K\beta}$ -Strahlung heraus. Die $\text{Cu}_{K\alpha 2}$ -Strahlung kann mit diesem Monochromator nicht eliminiert werden. Im Szintillationszähler wird die Intensität der gebeugten Strahlung gemessen.

6.1 Messung der Film-Gitterkonstanten

Zur Messung eines Röntgenspektrums wird der Winkel 2θ doppelt so schnell gefahren, wie der Winkel ω . Da hier $\omega = \theta$ gilt, wird dies auch $\theta - 2\theta$ Scan genannt. In Abbildung 6.2 ist das Röntgenspektrum eines 76 nm dicken LCMO-Films auf einem STO-Substrat gezeigt. Zur späteren elektrischen Vermessung dieser Probe wurden 20 nm amorphes Gold auf den Film gewachsen. Daher ist auch ein Goldreflex zu sehen.

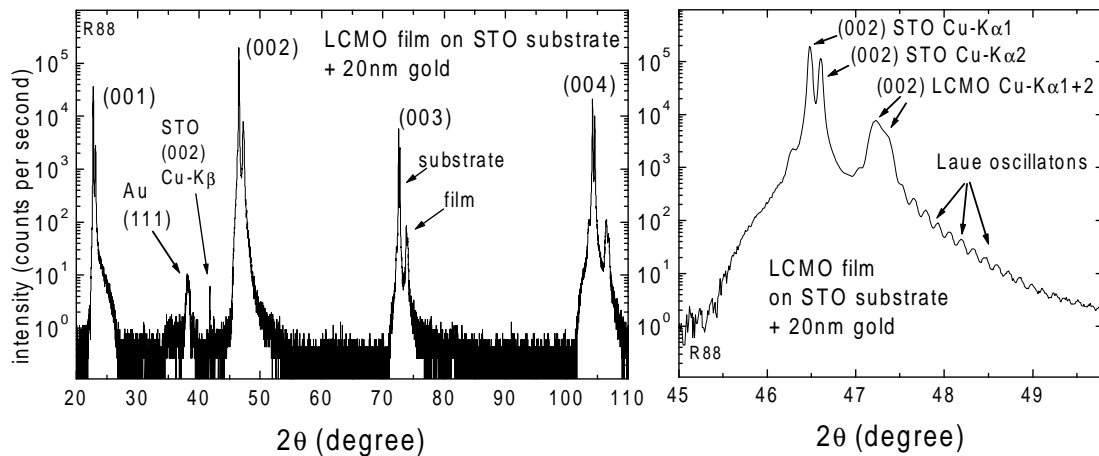


Abbildung 6.2: Röntgenspektrum eines 76 nm dicken LCMO-Films auf STO-Substrat. Auf den Film wurden 20 nm amorphes Gold aufgewachsen. (Probe R88).

Es entsteht ein Reflex, wenn die Bragg-Bedingung erfüllt ist:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (n \in \mathbb{N}) \quad (6.1)$$

(d = Gitterebenenabstand im Films bzw. im Substrats). Da der Film epitaktisch auf einem (001) SrTiO_3 -Substrat gewachsen ist, treten nur (00 l) Reflexe auf. Der Goldfilm ist amorph aufgewachsen, daher sind hier die Gitterebenen statistisch verteilt. Dies reduziert die Intensität der Goldreflexe so stark, dass nur der intensitätsstarke (111) Reflex zu sehen ist.

Wenn die Probe um die Höhe ΔH falsch eingebaut wird, ergibt sich eine Verschiebung des gemessenen Winkels 2θ um:

$$\Delta 2\theta = 2 \frac{\Delta H}{r_G} \cos(\theta) \quad (6.2)$$

(r_G = Goniometerradius (hier=35 cm)). Die Bragg-Bedingung verändert sich dann zu [78]:

$$\sin(\theta)^2 = \frac{\lambda^2 n^2}{4d^2} + \frac{2\Delta H \sin(2\theta)^2}{r_G \sin(\theta)} \quad (6.3)$$

Wenn zwei Reflexe gemessen werden, kann der Fehler mit Formel (6.3) herausgerechnet werden. Aber in der Regel werden die Proben vor der Messung so justiert, dass dies nicht nötig ist.

In der Abbildung 6.2 (rechts) erkennt man die durch die Filmdicke t ($= Nd$) hervorgerufenen Laue-Oszillationen. Diese entstehen durch Interferenz der Röntgenstrahlung, die an den einzelnen Gitterebenen mit Abstand d im Film gestreut werden (siehe Abb.6.3). Es gilt die Laue-Gleichung:

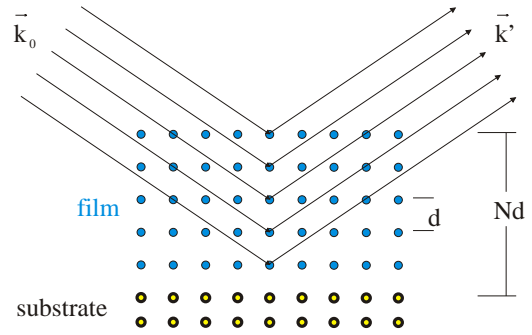


Abbildung 6.3: Die Kristallebenen im Film wirken wie ein optisches Gitter. Dies erzeugt die Laue-Oszillationen neben dem Filmpeak.

$$I(\vec{K}) = \frac{I_0}{r^2} P f(\vec{K}) \frac{\sin^2 \frac{KNd}{2}}{\sin^2 \frac{Kd}{2}} \quad (6.4)$$

N gibt die Anzahl der Gitterebenen im Film an (P =Polarisationsgrad, $f(\vec{K})$ =Streuamplitude). Diese Formel entspricht der Beugung an einem optischen Gitter mit N Spalten. Wenn \vec{K} ($\vec{K} = \vec{k}_0 - \vec{k}'$) einem reziproken Gittervektor entspricht erhält man ein Maximum, dessen Position der Bragg-Bedingung entspricht (Gleichung (6.4) geht in die Bragg-Bedingung über, wenn $N = \infty$ gesetzt wird). Aus dem Abstand zweier Nebenmaxima kann man dann die Filmdicke ($=Nd$) berechnen.

$$Nd = \frac{(j - i)\lambda}{\sin(\theta_j) - \sin(\theta_i)} \quad (6.5)$$

Zu dieser Beugung tragen allerdings nur die Gitterebenen bei, die kohärent zu einander sind. Oberflächenrauigkeiten, relaxierte Filmebenen oder gar amorphe Filmanteile tragen nicht zur kohärenten Streuung bei. Aus Formel (6.4) folgt, dass die Breite eines Röntgenreflexes mit zunehmender Filmdicke abnimmt. Für die Breite des Reflex gilt:

$$N = \frac{0,89\lambda}{\Delta(2\theta) \cos(\theta)d} \quad (6.6)$$

Dies entspricht der Scherrer-Formel, mit der bei polykristallinen Proben die Kristallitgröße bestimmt wird [79]. Die Kohärenzlänge $D_c = Nd$ ist ein Maß für die kristalline Qualität des Films. Nur wenn alle Gitterebenen in Phase streuen, entspricht die Kohärenzlänge der Filmdicke.

6.2 Bestimmung der *in-plane*-Gitterkonstanten

Da die *in-plane*-Gitterkonstanten a und b nicht direkt gemessen werden können, werden a und b über die Messung des (103) Reflex bestimmt. Wenn die c -Achse bekannt ist, kann aus dem (103) Gitterebenenabstand die a bzw. b Achse berechnet werden. Abbildung 6.4 zeigt die Messung des (103) Reflex eines LCMO-Films

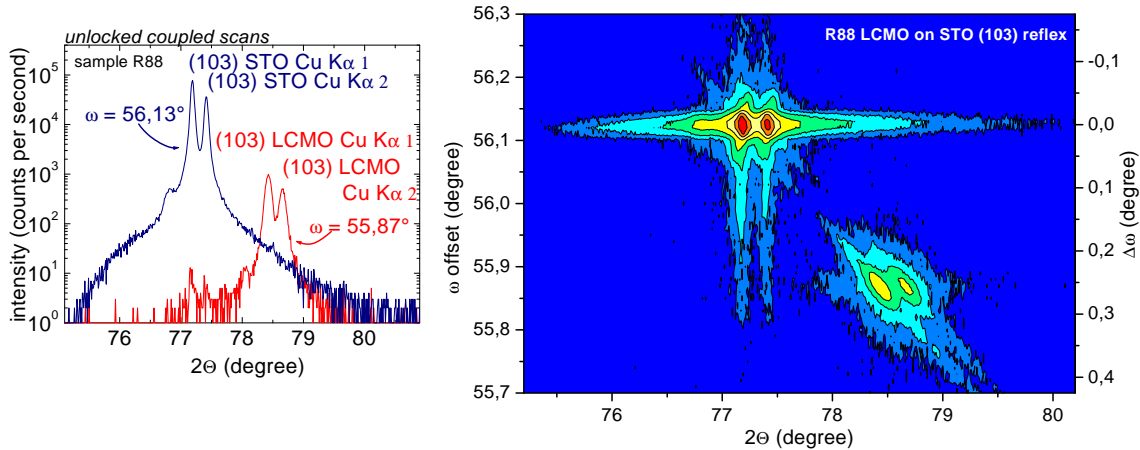


Abbildung 6.4: Röntgen Messung des (103) Reflex eines LCMO-Films auf STO-Substrat. Links ist die Messung für $\omega=55,87^\circ$ und $\omega=56,13^\circ$ gezeigt. Rechts sind alle Messungen von $\omega=55,7^\circ$ bis $\omega=56,3^\circ$ in einer Falschfarbendarstellung gezeigt.

auf STO-Substrat. Man erkennt den (103) Substratreflex und den (103) Filmreflex. Durch die Cu-K α_1 - und Cu-K α_2 -Strahlung sind die Reflexe verdoppelt.

Da die aktuelle Röntgensoftware die Reflexe nicht im reziproken Raum anfahren kann, ist zur Bestimmung des (103) Reflex des Films ein kleiner Umweg nötig. Dazu wird zuerst der intensitätsstarke (103) Reflex des Substrats angefahren, indem 2θ auf $77,18^\circ$ gestellt wird. Wenn nun der χ -Winkel um $18,44^\circ$ ($= \arctan(1/3)$) verkippt wird, erhält man den zum (103) äquivalenten (013) Reflex². Durch die Verkipfung des Substrats ist die Intensität allerdings zu schwach. Den (103) Reflex erhält man, wenn man den ω -Winkel um $18,44^\circ$ verkippt. (Dieser Winkel ist nicht immer gleich, da man beim Einbau die Probe in der Regel um einige $0,1^\circ$ verkippt). Diese Scans werden dann im so genannten *unlocked coupled* Modus gefahren, d. h. der 2θ -Winkel fährt doppelt so schnell wie der ω -Winkel, aber es gilt nicht mehr: $\omega = \theta$. Da auf Grund der unterschiedlichen c -Achsen die (103) Ebene des Substrats nicht parallel zur (103) Ebene des Films ist, ist in so einem Scan der Film Peak nicht zu sehen. Diesen erhält man, wenn man die *unlocked coupled* Scans mit verschiedenen ω -offsets fährt. Diese Scans sind in Abbildung 6.4 für einen 77 nm dicken LCMO-Film auf STO-Substrat gezeigt. In der Abbildung 6.4 (rechts) sind die Scans in einer Falschfarbendarstellung gezeigt. Aus dem gemessenen 2θ Wert für den Film Peak entnimmt man nun den Abstand der (103) Ebenen im Film. Hier ist $2\theta_{LCMO(103)} = 78,43^\circ$ und somit $d(103) = 1,218 \text{ \AA}$. Mit der c -Achse des Films von $3,846 \text{ \AA}$ ergibt sich eine a - b -Achse von $3,917 \text{ \AA}$ für den verspannt aufgewachsenen LCMO-Film. Dies stimmt bis auf 0,3% mit der a - b -Achse des STO-Substrats überein. Die c -Achse des Films ist also um 1,5% kleiner als seine a - b -Achse. Der Film erfährt durch das Substrat eine tetragonale Verzerrung. Diese strukturelle Anisotropie führt auch zu einer Anisotropie im elektrischen Widerstand dieses Films (siehe Kap. 8.5).

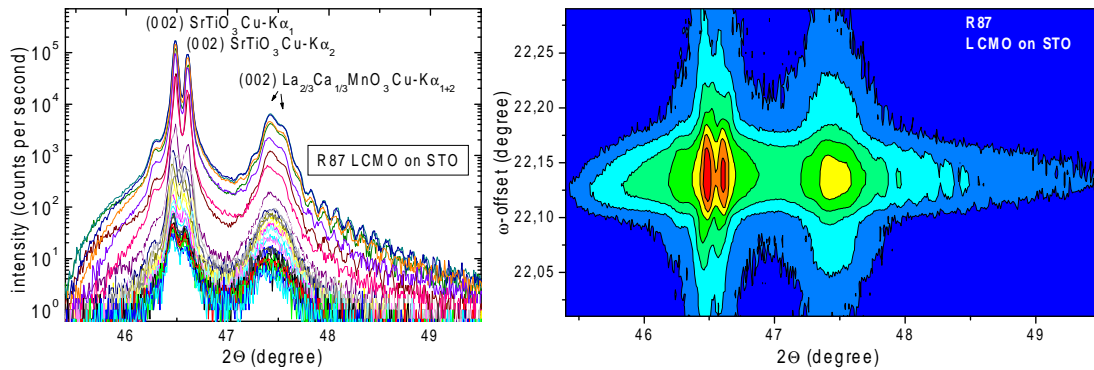


Abbildung 6.5: Röntgen Messung des (002) Reflex eines LCMO-Films auf STO-Substrat

Dieses *Mapping* des (103) Reflex lässt sich auch für den (002) Reflex durchführen. Abbildung 6.5 zeigt solch eine Messung für den (002) Reflex eines LCMO-Films auf STO-Substrat. Hier liegen die Reflexe von Film und Substrat auf einer Linie. Dies bedeutet, dass die (001) Ebenen von Film und Substrat parallel sind, d. h. die

²STO ist kubisch, daher ist die (013) Ebene um $\chi = \arctan(1/3)$ zur (001) Ebene verkippt.

c -Achse des Films ist nicht verkippt aufgewachsen. Ein Schnitt von oben nach unten in der Falschfarbendarstellung entspricht dann einer *Rocking-Kurve*. Aus der Abbildung entnimmt man, dass die Halbwertsbreite in der Rocking-Kurve sowohl für den Substrat- als auch für den Film-Reflex ca. $0,06^\circ$ beträgt (die Farbskala ist logarithmisch).

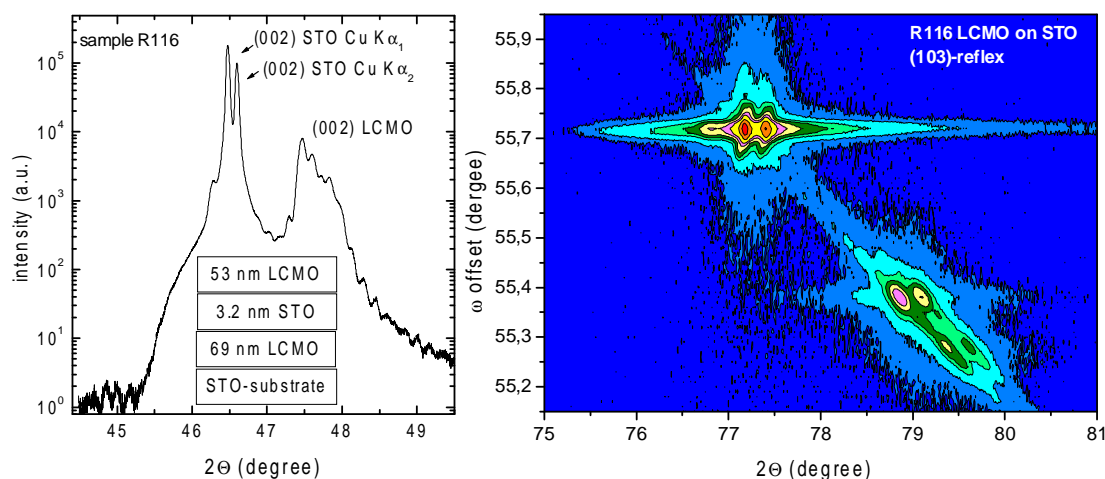


Abbildung 6.6: Röntgen Messung des (002) und (103) Reflex einer 69 nm LCMO/ 3,2 nm STO/ 53 nm LCMO-Heterostruktur auf einem STO-Substrat.

Abbildung 6.6 zeigt die Röntgenmessungen an einer LCMO-Heterostruktur. Die untere Lage besteht aus 69 nm LCMO, die mittlere aus 3,2 nm STO und die obere aus 53 nm LCMO. In der Falschfarbendarstellung erkennt man, dass der Film zwei unterschiedliche Gitterkonstanten besitzt. Ein LCMO (103) Reflex liegt bei $78,87^\circ$ für die Cu- $K\alpha_1$ Strahlung und rechts daneben ist der gleiche Reflex für die Cu- $K\alpha_2$ Strahlung zu sehen. Ein weiterer (103) Filmreflex ist bei $79,37^\circ$ zu sehen. Es ergeben sich folgende Werte:

	(002) Peak ($^\circ$)	c -Achse (\AA)	(103) Peak ($^\circ$)	(103) (\AA)	a - b -Achse (\AA)
1) LCMO-Lage	47,47	3,827	78,87	1,216	3,903
2) LCMO-Lage	keine Zuordnung möglich	-	79,37	1,206	-

	(103) ($^\circ$)	Intensität (cps)	FWHM ($^\circ$)
untere LCMO	78,86	5279	0,11
obere LCMO	79,37	1330	0,12

Die Vermutung, dass es sich bei den beiden Reflexen um die untere und obere LCMO-Lage in der Heterostruktur handelt, wird durch die gemessenen Intensitäten nicht bestätigt. Die Dicken der einzelnen LCMO-Lagen haben ein Verhältnis von 53/69, die gemessenen Intensitäten haben ein Verhältnis von 13/53. Absorption, als Erklärung der Intensitätsabnahme, spielt hier kaum eine Rolle, da die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung mehrere μm beträgt und der Film lediglich 120 nm dick ist. In TEM Messungen an verspannten $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ Filmen auf STO-Substraten wurde festgestellt, dass ab einer Filmdicke von ca. 60 nm der Film relaxiert, da die Verspannungen nicht über eine beliebige Filmdicke aufrecht erhalten werden kann [42, 82]. Aus den gemessenen Intensitäten der LCMO/STO/LCMO-Heterostruktur ließe sich dann eine Filmdicke von ca. 97 nm berechnen, bei der die Verspannung aufrecht erhalten werden konnte. Der Teil des Films, der den intensitätsstarken (002) LCMO-Peak hervorruft, hat in *a-b*-Richtung die Gitterkonstante des Substrats übernommen. Der Abstand der (103) Ebenen im relaxierten Teil des Films ist kleiner als die im kohärent verspannten Teil. Die *a-b*-Achse des relaxierten Filmanteils lässt sich leider nicht bestimmen, da im (002) Scan durch die $\text{Cu-K}\alpha_2$ Strahlung und die ansatzweise vorhandenen Laue-Oszillationen keine eindeutige Zuordnung zum (002) Peak des relaxierten Films möglich ist. Für genauere Untersuchungen müsste die $\text{Cu-K}\alpha_2$ Strahlung eliminiert werden, oder es müsste ergänzend eine TEM-Messung durchgeführt werden.

6.3 Röntgenuntersuchung an $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ Filmen verschiedener Dicke

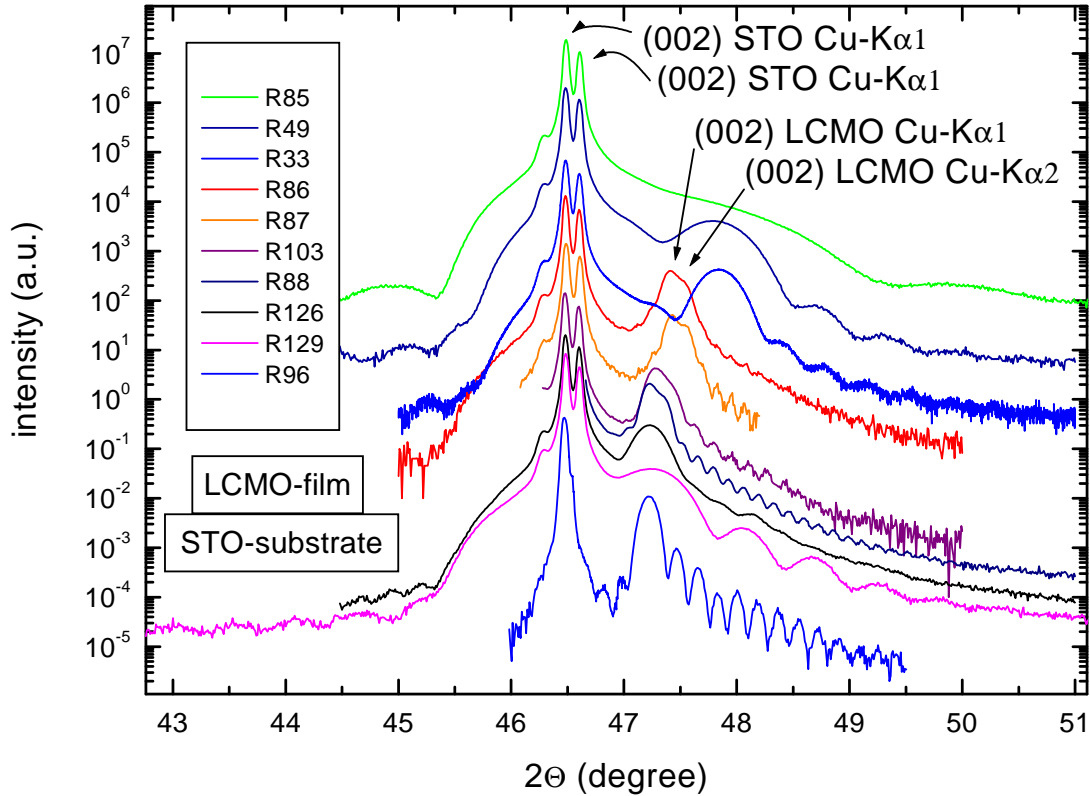


Abbildung 6.7: θ - 2θ -Scans um den (002) Reflex verschiedener LCMO-Filmen

In diesem Kapitel wird gezeigt, dass für Filme, die dünner als 100 nm sind, eine kritische Filmdicke, ab der sich die Gitterkonstante drastisch ändert, nicht erreicht wird. Abbildung 6.7 zeigt die Röntgenmessungen des (002) Reflex bei verschiedenen LCMO-Filmen. Die Filme besitzen unterschiedliche Dicken von 6,5 nm bis 84 nm (siehe Tab. 6.1). Es sind keine Mehrfach-Peak-Strukturen, wie in Abbildung 6.6 zu erkennen. Die Proben R86, R87, R103 und R88 sind so dick, dass auch beim Filmreflex die Cu-K α 1-K α 2-Aufspaltung ansatzweise zu erkennen ist, da nach Formel (6.6) die Reflexbreite $\propto 1/\text{Filmdicke}$ ist. Bei den dünnen Filmen ist diese Aufspaltung so stark verschmiert, dass diese Aufspaltung ganz verschwindet. Die Probe R96 wurde am MPI Stuttgart untersucht [85]. Der Monochromator dieser Röntgenanlage filtert auch die Cu-K α 2-Strahlung heraus, so dass die Laue-Oszillationen hier ausgeprägter sind. Aus den Messungen in Abbildung 6.7 wurden die Gitterkonstante und die kohärente Filmdicke des LCMO-Films bestimmt (siehe Tab. 6.1). Die Proben R33 und R49 wurden noch mit einem alten Target hergestellt. Dies erklärt möglicherweise, dass hier die c -Achse mit

3,80 Å kleiner als bei den anderen Filmen ausfällt.

Probenname	2θ (°)	Gitterkonstante Å	kohärente Filmdicke (nm)	Filmdicke (nm)
R96	47,22	3,847	53nm	57
R129	47,24	3,845	16,7nm	19,4
R126	47,22	3,846	34nm	39
R103	47,28	3,842	63nm	68
R88	47,22	3,846	73nm	77
R86	47,41	3,832	76nm	84
R87	47,42	3,831	75nm	84
R33	47,84	3,799	26nm	27
R49	47,8	3,802	16nm	18
R85			6nm	6,5

Tabelle 6.1: Gitterkonstante und kohärente Filmdicke für verschiedene LCMO-Filme

Die Filmdicke wurde aus der Röntgenreflektivität (siehe Kap. 6.4) bestimmt. Wenn auf den Film Gold aufgewachsen wurde, wurde die Filmdicke über die RHEED-Oszillationen bestimmt. Abgesehen von den Filmen, die mit dem alten Target hergestellt wurden, beträgt die Gitterkonstante für die LCMO-Filme zwischen 3,831 Å und 3,847 Å. Ein Zusammenhang mit der Filmdicke ist nicht zu erkennen. Bibes *et al.* fanden für LCMO-Filme mit Dicken von 2,4 nm bis 180 nm auf STO-Substraten immer die gleiche Gitterkonstante [37]. Blamire *et al.* fanden eine Zunahme der Gitterkonstante mit der Filmdicke (von 3,825 Å bei 5 nm auf 3,849 Å bei 54 nm) [88]. Wenn während des Filmwachstums Defekte entstehen, so wird der Einfluss des Substrats geringer und der Film bildet seine eigene Gitterkonstante aus. Wenn wenig Defekte entstehen, so bleibt der Einfluss des Substrats auch bei großen Filmdicken vorhanden. Dies erklärt möglicherweise die unterschiedlichen Ergebnisse der einzelnen Gruppen.

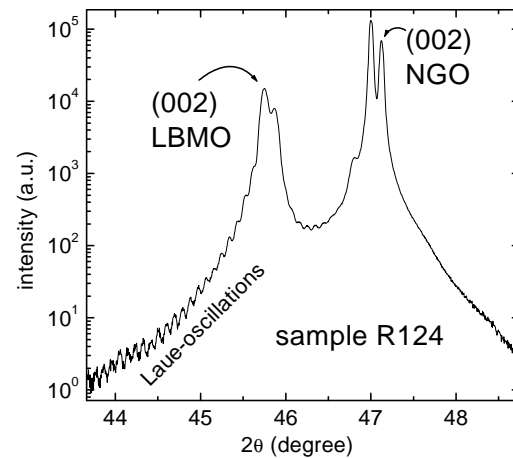


Abbildung 6.8: Laue-Oszillationen eines LBM-Films auf einem NGO-Substrat.

Es fällt auf, dass die kohärente Filmdicke 0,5 nm bis 12 nm kleiner als die tatsächliche Filmdicke ist. Dies könnte mit einem so genannten *dead layer* erklärt werden

[97]. Möglicherweise liegt es aber auch daran, dass sich die Gitterkonstante, zwar nicht so drastisch wie in Abbildung 6.6, aber doch langsam ändert. Ein Hinweis, dass die Gitterkonstante nicht über den ganzen Film konstant ist, liefert die Modulation der Laue-Oszillation. So ist z.B. die dritte Laue-Oszillation der Probe R96 (siehe Abb. 6.7) kleiner als seine Nachbarn. Auch sind die Laue-Oszillationen bei LCMO-Filmen auf STO-Substraten zu größeren Winkeln ausgeprägter. Bei LBMO auf NGO-Substraten sind sie zu kleineren Winkeln ausgeprägter (siehe Abb. 6.8). Nach [85] ist dies ein Hinweis darauf, dass bei LCMO-Filmen auf STO-Substraten die Gitterkonstante zur Filmoberfläche hin größer wird, während sie bei LBMO auf NGO zur Filmoberfläche kleiner wird. Dies wäre auch plausibel, da sich die Filmgitterkonstante dann seinem Bulkwert annähert. Dies ist aber zur Zeit noch Gegenstand der Forschung, und kann hier nicht abschließend geklärt werden.

6.4 Röntgenreflektivität

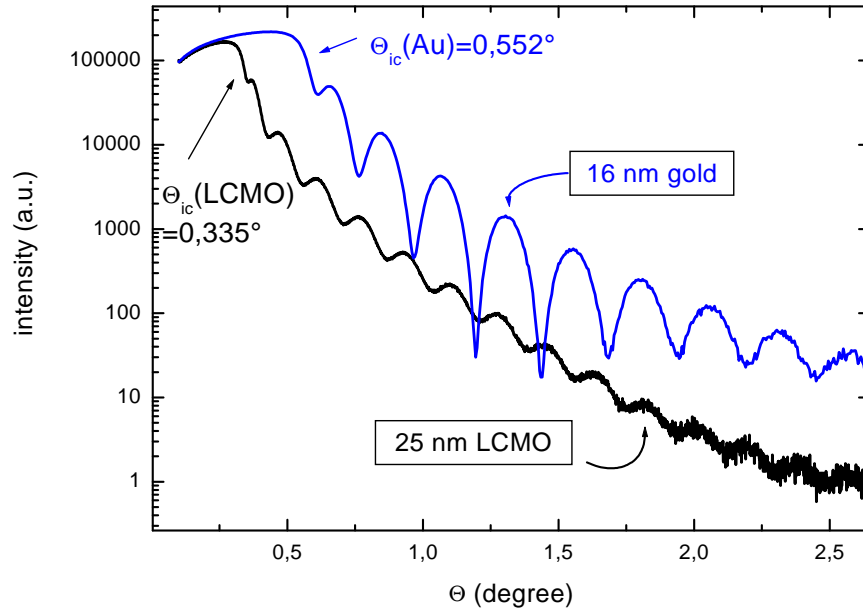


Abbildung 6.9: Röntgen Reflektivität eines 16 nm dicken Gold- und eines 25 nm dicken LCMO-Films

Mit der Röntgenreflektivität lassen sich Aussagen über die Filmdicke, Filmdichte und Grenzflächenrauigkeiten machen. In Abbildung 6.9 ist die Röntgenreflektivität eines Goldfilms und eines Manganatfilms gezeigt. Aus der Oszillationsperiode lässt sich die Dicke des Films bestimmen. Die Röntgenstrahlen werden an der Filmoberfläche und an der Grenzfläche Substrat-Film reflektiert und interferieren. In der Reflektivität tritt ein Maximum auf, wenn der Gangunterschied der beiden Röntgenstrahlen ein ganzzahliges Vielfaches von λ entspricht.

6.4.1 Brechung und Totalreflexion von Röntgenlicht

Da der Brechungsindex für Röntgenlicht in Materie nahezu 1 ist, konnte bisher die Brechung vernachlässigt werden. Bei der Röntgenreflektivität trifft das Röntgenlicht unter einem sehr kleinen Winkel auf die Probe, so dass der Einfluss der Brechung nicht mehr zu vernachlässigen ist. Für die Brechung gilt das Snellius'sche Brechungsgesetz (siehe Abb. 6.10):

$$n_1 \cos(\Theta_i) = n_2 \cos(\Theta_t) \quad (6.7)$$

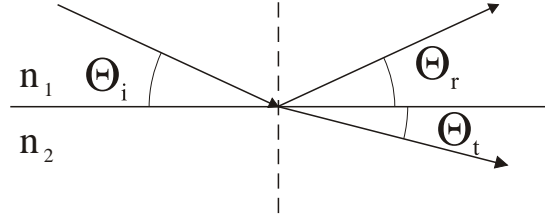


Abbildung 6.10: Brechung von Licht an einer Grenzfläche. Hier ist $n_2 < n_1$ und das Licht wird von Lot weg gebrochen.

n_i ist der Brechungsindex im Material. Es gilt:

$$n_j = 1 - \delta_j - i\beta_j \quad (6.8)$$

δ_j beschreibt die Dispersion und β_j die Absorption. Dabei gilt:

$$\delta_j = \frac{N_a}{2\pi} r_e \lambda^2 \sum_m \frac{\rho_{j,m}}{A_{j,m}} (Z_{j,m} + f'_{j,m}) \quad (6.9)$$

$$\beta_j = \frac{N_a}{2\pi} r_e \lambda^2 \sum_m \frac{\rho_{j,m}}{A_{j,m}} f''_{j,m} \quad (6.10)$$

Die Variablen sind: N_a = Avogadro Zahl, r_e = klassischer Elektronenradius, λ = Röntgenwellenlänge, $\rho_{j,m}$ = Massendichte des Element m in der Verbindung j , $A_{j,m}$ = Atommasse des Elements m in der Verbindung j , $Z_{j,m}$ = Atomzahl des Element m in der Verbindung j , $f'_{j,m}$ = Realteil der Dispersionskorrektur des Element m in der Verbindung j , $f''_{j,m}$ = Imaginärteil der Dispersionskorrektur des Element m in der Verbindung j [83].

Für kleine Winkel kann der Brechungsindex genähert werden durch [84]:

$$n = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho + i \frac{\lambda}{4\pi} \mu \quad (6.11)$$

Dabei ist r_e der klassische Elektronenradius ($r_e = e^2/(4\pi\epsilon_0 mc^2) = 2,814 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$, auch Thompson Streulänge genannt). ρ gibt die Elektronendichte an und μ den linearen Absorptionskoeffizient. Die Dispersion δ ist demnach proportional zur Dichte der Probe.

Bei der Röntgenstrahlung tritt nun die Besonderheit auf, dass hier der Brechungsindex in der Materie kleiner als eins ist. Dies hat zur Folge, dass die Röntgenstrahlung für sehr kleine Winkel total reflektiert wird. Der Winkel der Totalreflexion Θ_{ic} tritt auf, wenn $\Theta_t = 0^\circ$ ist:

$$\cos(\Theta_{ic}) = \frac{n_2}{n_1} \quad (6.12)$$

Für die Reflexion von Röntgenlicht an einer Grenzfläche Luft ($n_1 = 1$) und Film gilt dann näherungsweise:

$$\sin(\Theta_{ic}) = \sqrt{2\delta} \quad (6.13)$$

In dieser Formel wurden δ^2 Terme vernachlässigt ($\delta \ll 1$ für Röntgenlicht). Der Winkel der Totalreflexion ist also um so größer, je größer die Elektronendichte im Material ist. In Abbildung 6.9 ist dies gut zu erkennen. Der Winkel der Totalreflexion für den Goldfilm beträgt ca. $0,55^\circ$ und für den LCMO-Film ca. $0,33^\circ$. Eigentlich sollte die Intensität des reflektierten Röntgenstrahls für Winkel kleiner (Θ_{ic}) konstant sein. Dies ist nicht der Fall, da wegen der Größe der Proben ($5 \times 5 \text{ mm}^2$) bei kleiner werdenden Winkeln immer mehr Röntgenstrahlung an der Probe vorbei geht. Aus dem Winkel der Totalreflexion lässt sich im Prinzip die Dichte des hergestellten Films berechnen.

Dispersion für Cu-K α_1 Strahlung			
Material	Dichte (g/cm ³)	δ	kritischer Winkel Θ_{ic} (°)
La _{2/3} Ba _{1/3} MnO ₃	6,77	$1,86 \times 10^{-5}$	0,349
La _{2/3} Ca _{1/3} MnO ₃	6,05	$1,71 \times 10^{-5}$	0,335
Au	19,3	$4,65 \times 10^{-5}$	0,552
Si	2,33	$7,56 \times 10^{-6}$	0,223
Al	2,7	$8,46 \times 10^{-6}$	0,235
SrTiO ₃	5,11	$1,49 \times 10^{-5}$	0,313
NdGaO ₃	7,35	$1,98 \times 10^{-5}$	0,36
Reduktion der Dichte um 10%			
La _{2/3} Ba _{1/3} MnO ₃	6,1	$1,68 \times 10^{-5}$	0,331
La _{2/3} Ca _{1/3} MnO ₃	5,4	$1,53 \times 10^{-5}$	0,316
Sauerstoffmangel			
La _{2/3} Ba _{1/3} MnO ₂	6,32	$1,72 \times 10^{-5}$	0,335
La _{2/3} Ca _{1/3} MnO ₂	5,63	$1,57 \times 10^{-5}$	0,321

Tabelle 6.2: Dispersion und kritischer Winkel für verschiedene Materialien unterschiedlicher Dichte.

In Tabelle 6.2 sind die kritischen Winkel für verschiedene Materialien unterschiedlicher Dichte angegeben³. Da sich die Dichte zwischen Gold und den dotierten Manganaten deutlich unterscheidet, ist der Unterschied im kritischen Winkel sehr groß. Aber der Unterschied zwischen dem kritischen Winkel von LBMO mit einer Dichte von $6,77 \text{ g/cm}^3$ und LBMO mit einer reduzierten Dichte von $6,1 \text{ g/cm}^3$ beträgt weniger als $0,02^\circ$ (siehe Tab. 6.2). Der Fehler bei der Bestimmung des

³Der Brechungsindex n und der Winkel der Totalreflexion Θ_{ic} kann online berechnet werden unter <http://sergey.bio.aps.anl.gov/x0h.html>

kritischen Winkels ist zu groß, um damit die Dichte des gewachsenen Films bestimmen zu können. Durch die Größe des Substrats von $5 \times 5 \text{ mm}^2$ wird bei kleinen Winkeln nicht das ganze Substrat bestrahlt. Dies erschwert die Bestimmung von Θ_{ic} . Außerdem führt nach Formel (6.2) ein Einbaufehler von 0,1 mm zu einer Verschiebung des gemessenen kritischen Winkels um $0,01^\circ$.

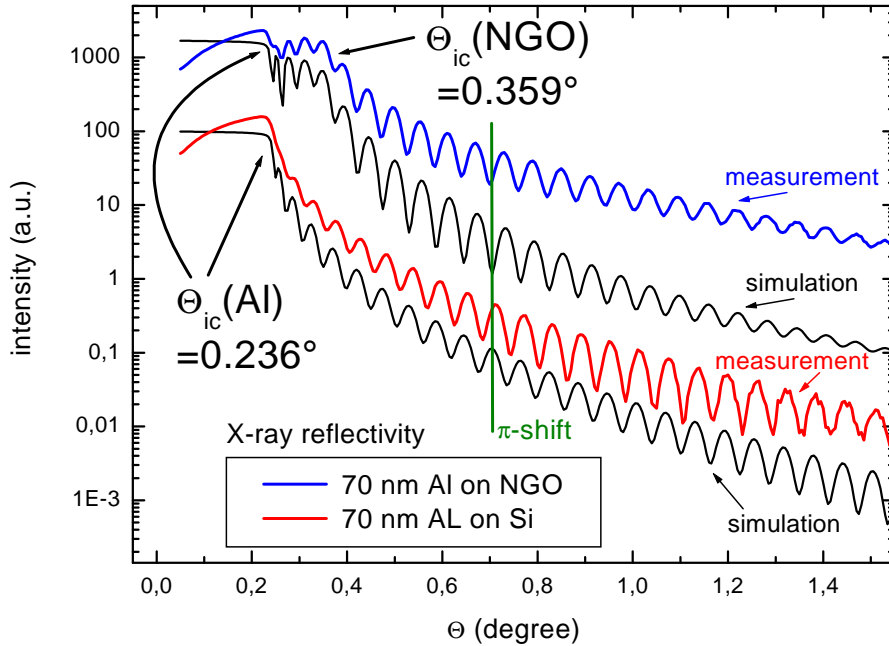


Abbildung 6.11: Röntgenreflektivität eines 70 nm dicken Aluminium-Films auf einem NGO- und einem Silizium-Substrat. Da NGO dichter als Aluminium ist, erkennt man bei diesem Film auch den Winkel der Totalreflexion des Substrats. Für die Simulation wurden folgende Werte verwendet: Aluminium auf NGO: $t=70 \text{ nm}$, $\sigma_{Al}=1,1 \text{ nm}$, $\sigma_{NGO}=0,1 \text{ nm}$; Aluminium auf Silizium: $t=70 \text{ nm}$, $\sigma_{Al}=0,5 \text{ nm}$, $\sigma_{Si}=0,1 \text{ nm}$ (σ = Grenzflächenrauigkeit).

Neben dem Winkel der Totalreflexion an der Grenzfläche Film-Luft gibt es noch den Winkel der Totalreflexion Substrat-Film. Dieser wird aber nur gemessen, wenn die Dichte des Films geringer als die Dichte des Substrats ist. In Abbildung 6.11 ist die Röntgenreflektivität an einem Aluminium-Film gezeigt, der auf Silizium und einem NGO Substrat gewachsen wurde (der Film wurde mittels Elektronenstrahlverdampfung hergestellt [44]). Die Dichte von NGO ist deutlich größer als die Dichte von Aluminium, somit ist in der Reflektivität auch der kritische Winkel der Totalreflexion des Substrats zu erkennen.

6.4.2 Bestimmung der Filmdicke

Über die Oszillationen in der Röntgenreflektivität lässt sich die Filmdicke berechnen. Die Maxima werden auch *Kiessig fringes* genannt [81]. Für das Auftreten

der Maxima ist es nicht notwendig, dass der Film einkristallin gewachsen ist, da die Röntgenstrahlung bei den kleinen Winkeln nur auf den Dichteunterschied der einzelnen Lagen sensitiv ist. Nach [80] lässt sich die Winkelposition Θ_{im} des m -ten Maximums bestimmen aus:

$$2t\sqrt{\sin^2 \Theta_{im} - \sin^2 \Theta_c} = m\lambda \quad (6.14)$$

Dabei ist m eine ganze Zahl, $\sin \Theta_c = \sqrt{2(1-n)}$, Θ_c ist der Winkel der Totalreflexion des Films und n ist der Brechungsindex des Films. Totalreflexion tritt nur an der Grenze zum optisch dünneren Medium auf. Da der Brechungsindex für Röntgenstrahlen kleiner als 1 ist, ist dies hier gegeben. Die Formel (6.14) entspricht der Bragg-Bedingung unter Berücksichtigung der Brechung (δ^2 Terme werden vernachlässigt). Für kleine Winkel gilt:

$$\Theta_{im}^2 - \Theta_c^2 = m^2 \left(\frac{\lambda}{2t} \right)^2 \quad (6.15)$$

Aus einer Auftragung Θ_{im}^2 gegen m^2 lässt sich dann aus der Steigung die Filmdicke t bestimmen. In Abbildung 6.12 ist dies für den 70 nm dicken Aluminiumfilm auf einem NGO-Substrat gezeigt. Die gemessenen Werte lassen sich gut durch eine Gerade anfitzen. Aus der Geradensteigung ergibt sich gemäß Formel (6.15) eine Filmdicke von $70,09 \text{ nm} \pm 0,09 \text{ nm}$. Aus dem Schnitt mit der y-Achse ergibt sich für den kritischen Winkel von Aluminium ein Wert von $0,230^\circ \pm 0,006^\circ$.

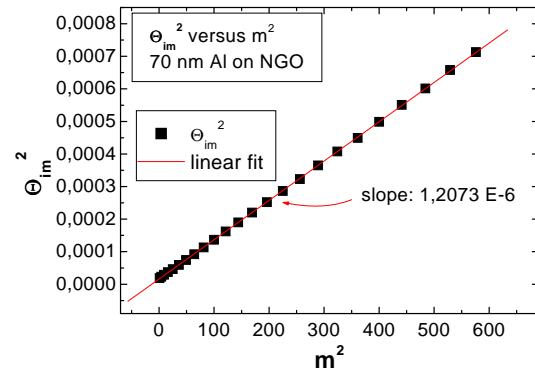


Abbildung 6.12: Zur Bestimmung der Filmdicke wird die Lage des m -ten Maximums (Quadrat dieses Winkels) gegen m^2 aufgetragen.

6.4.3 Reflektivität von Röntgenlicht

Aus den Fresnel Formeln folgt für die Reflektivität R und die Transmission T :

$$R = \left| \frac{n_1 \sin \Theta_i - n_2 \sin \Theta_t}{n_1 \sin \Theta_i + n_2 \sin \Theta_t} \right|^2 \quad (6.16)$$

$$T = \left| \frac{2n_1 \sin \Theta_i}{n_1 \sin \Theta_i + n_2 \sin \Theta_t} \right|^2 \quad (6.17)$$

Dies sind die Fresnel Formeln für s-polarisiertes Licht, d.h. der E-Vektor liegt in der Filmebene. Für kleine Winkel, und wenn gilt $n \approx 1$, gehen die Fresnel

Formeln für p-polarisiertes Licht (d.h. \vec{E} liegt in der Streuebene) in die Fresnel Formeln für s-polarisiertes Licht über [84]. Daher sind hier nur die Fresnelformeln für s-polarisiertes Licht gezeigt. Aus Formel (6.16) folgt, dass die Reflektivität für größere Winkel mit Θ^{-4} abfällt.

Oberflächenrauigkeiten reduzieren die Reflektivität. Die Oberflächenrauigkeit σ ist definiert als Halbwertsbreite der Höhenabweichung vom Mittelwert der Höhe. Die Reflektivität wird dann reduziert um [86]:

$$R \propto \exp \left(-\sigma^2 \left(\frac{4\pi}{\lambda} \sin(\Theta_i) \right)^2 \right) \quad (6.18)$$

Zur Simulation von Röntgen-Reflektivitätsmessungen an Filmen und Heterostrukturen wird meist der Parratt Formalismus angewendet [87]. Dabei wird die Heterostruktur in ihre N Grenzflächen zerlegt. Für die einzelnen Grenzflächen mit Brechungsindex n_i und Rauigkeit σ_i wird dann die Reflektivität R_i unter Verwendung von Formel (6.16) und (6.18) berechnet. Die Gesamtreflektivität wird dann rekursiv berechnet. In Abbildung 6.11 ist die Simulation für einen Aluminium-Film gezeigt. Die verschiedenen Substrate haben zwei verschiedene Einflüsse auf die Röntgenreflektivität. Bei dem Film auf dem NGO Substrat erkennt man wegen der größeren Dichte auch den Winkel der Totalreflexion des Substrats. Aber die größere Dichte bewirkt auch, dass die Oszillationen im Vergleich zum Film auf Silizium phasenverschoben sind. Licht, dass an der Grenzfläche zu einem optisch dichteren Medium reflektiert wird, erfährt einen Phasensprung um π . Da $n_{Si} > n_{Al} > n_{NGO}$ ist, entsteht an der Grenze Al/Si ein Phasensprung. Dieser entfällt an der Grenze Al/NGO.

6.5 Messungen an Heterostrukturen

Bisher wurden nur Röntgenmessungen an einfachen Filmen gezeigt. In Heterostrukturen liegen mehrere Lagen unterschiedlicher Dicke und Gitterkonstanten vor. Dies spiegelt sich dann in den Röntgenmessungen wieder. Abbildung 6.13 zeigt die Röntgenmessungen einer LBMO/LCMO/LBMO Heterostruktur. Der Film wurde mit 550 Laserpulsen LBMO, 160 Pulsen LCMO und 225 Pulsen LBMO hergestellt. Aus den RHEED-Messungen ergibt sich eine Gesamtdicke von 46,8 nm.

Probe	Material	Laserpulse	Dicke (Monolagen)	Dicke (nm)
R62	LBMO	550	70,8	27,6
	LCMO	160	19,2	7,4
	LBMO	225	30,2	11,8
			$\Sigma = 120,2$	$\Sigma = 46,8$

Aus der Röntgenreflektivität ergibt sich eine Dicke von 46 nm.

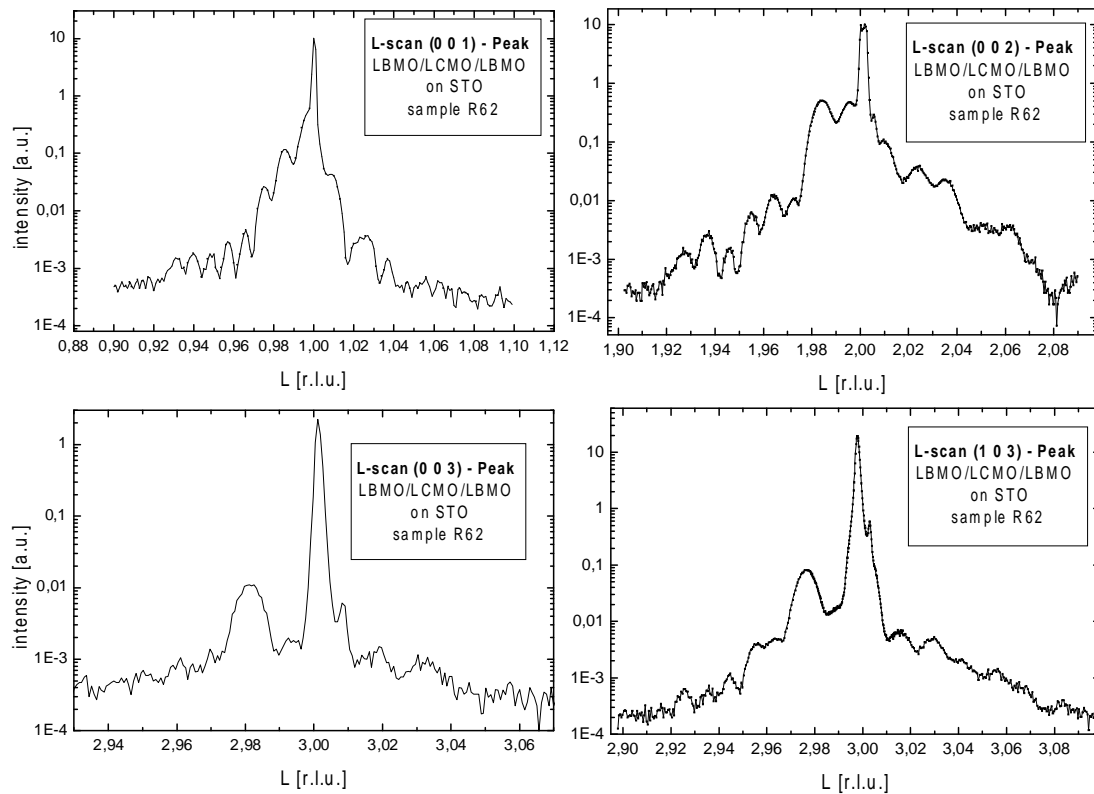


Abbildung 6.13: Röntgenspektren einer LBMO/LCMO/LBMO Heterostruktur (Probe R62). Es ist jeweils der Substratreflex und links daneben der Filmreflex mit Laue-Oszillationen zu sehen (Messungen am MPI Stuttgart [85]). Die Röntgensoftware in Stuttgart arbeitet im reziproken Raum. Ein L-Scan bedeutet, dass h und k bei der Messung eines (h, k, l) -Peaks konstant gehalten werden. Es wird dann L in Bezug auf die Substrat-Einheitszelle gefahren (r.l.u. = reciprocal lattice unit).

Aus den Laue-Oszillationen im (001) Scan folgt eine kohärente Dicke von $t_{(001)} = 45$ nm. Obwohl der LCMO-Film eine andere Gitterkonstante besitzt, trägt er zur kohärenten Filmdicke bei. Aus den Laue-Oszillationen im (002) Scan folgt $t_{(002)} = 42,5$ nm. Da hier die Röntgenstrahlung unter einem steileren Winkel auf

den Film trifft, wird der Anteil des Films, der kohärent streut, reduziert [85]. In dem (002) Scan erkennt man gut den Einfluss der Heterostruktur auf die Laue-Oszillationen. Durch die LCMO-Zwischenschicht entsteht eine Modulation der Oszillationsamplitude. Aus dem (003) Scan ergibt sich eine c -Achse von 3,931 Å. Aus dem (103) Scan ergibt sich eine (103) Achse von 1,242 Å. Daraus ergibt sich eine a - b -Achse von 3,909 Å. Die c -Achse des LBMO-Films ist um 0,6 % größer als seine a - b -Achse. Die Gitterkonstante der LCMO-Lage kann wegen seiner geringen Dicke nicht festgestellt werden. Da aber die a - b -Achse der LBMO-Lagen die Gitterkonstanten des STO-Substrats übernommen haben, ist davon auszugehen, dass die Gitterkonstante der LCMO-Lage die gleiche ist wie bei LCMO-Filmen auf STO-Substraten (siehe Kap. 6.3).

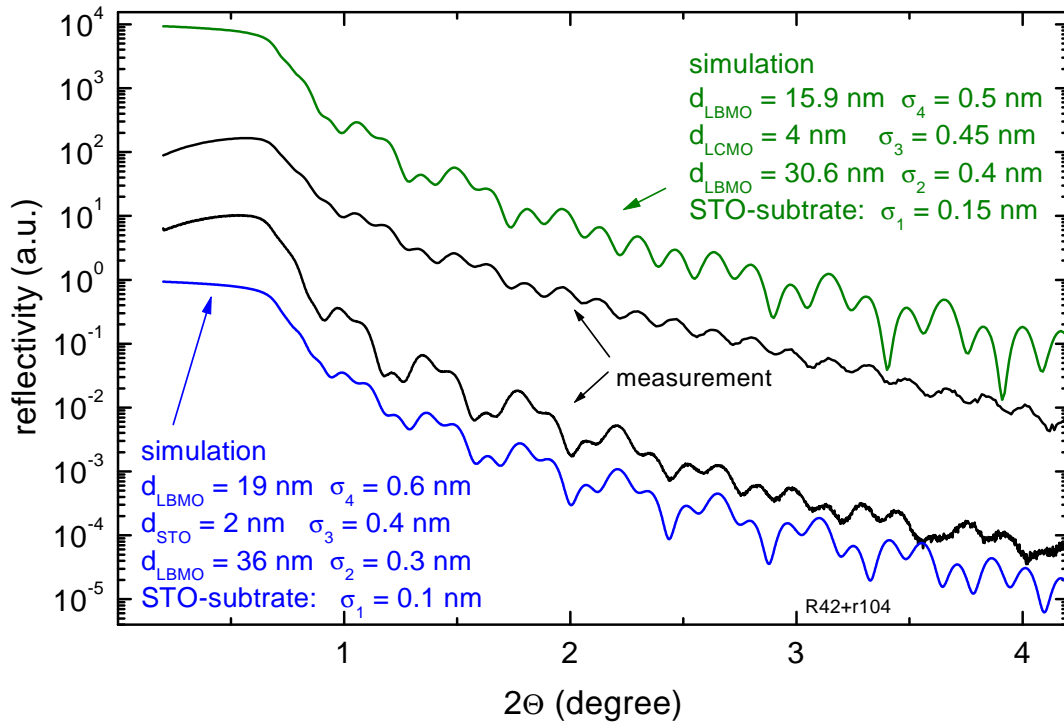


Abbildung 6.14: Röntgenreflektivität einer LBMO/LCMO/LBMO und einer LBMO/STO/LBMO Heterostruktur. Die Simulationsparameter sind im Graphen angegeben.

Abbildung 6.14 zeigt die Röntgenreflektivität zweier Heterostrukturen. Die Simulationsparameter sind im Graphen angegeben. In der Reflektivität der LBMO/STO/LBMO Heterostruktur erkennt man gut die Dreifachstruktur dieser Probe. Die Reflektivität der LBMO/LCMO/LBMO zeigt nicht die starke Ausprägung wie die LBMO/STO/LBMO Heterostruktur. Dies liegt nicht daran, dass der Dichteunterschied zwischen LBMO und LCMO nicht so groß ist wie bei LBMO und STO, wie man aus den Simulationen entnehmen kann. Auch muss nicht zwangsweise eine schlechtere Grenzflächenrauigkeit bei der LBMO/LCMO/LBMO Trilage vorliegen. Dies wird in Abbildung 6.15 deutlich.

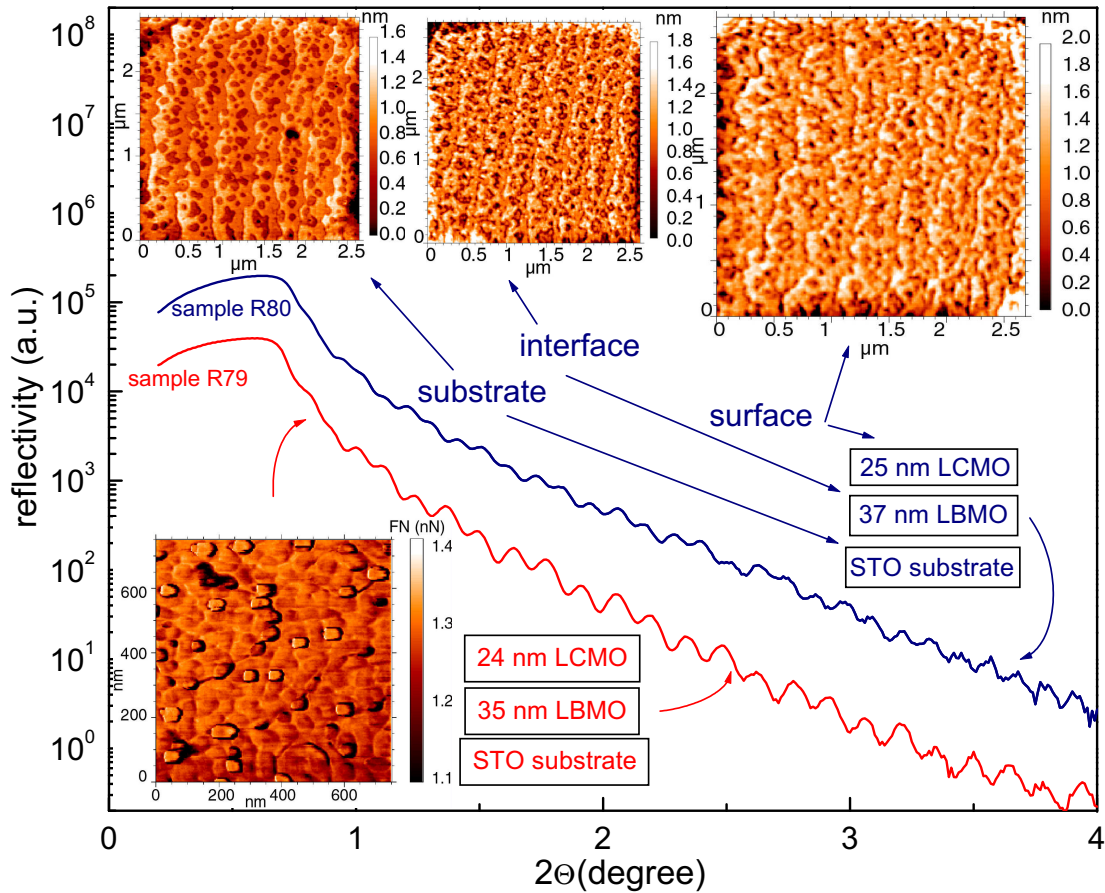


Abbildung 6.15: Röntgenreflektivität zweier Bilagen. Die AFM-Bilder zeigen die Substratoberfläche, die Grenzfläche und die Oberfläche der Probe R80. Von der Probe R79 ist nur die Oberfläche gezeigt.

Dort sind die Röntgenreflektivitäten und AFM-Bilder zweier Manganat-Bilagen gegenüber gestellt. Man erkennt, dass bei der Probe R80 sowohl die LBMO- als auch die LCMO-Lage die Oberflächenstruktur des Substrats übernommen haben (Abb. 6.15: obere Bilder). Sowohl auf dem Substrat als auch auf dem Film gibt es nur Stufen mit Einheitszellengröße. Bei der Probe R79 erkennt man auf dem Film kleinere Inseln mit einer Höhe von ca. 2 nm und einem Durchmesser von 50 nm (Abb. 6.15: unteres Bild, es ist das Lateral-Kraft-Bild gezeigt, da hier die Strukturen deutlicher erkennbar sind). Trotzdem ist hier die Röntgenreflektivität ausgeprägter. Mögliche Ursachen für diesen vermeintlichen Widerspruch könnte ein Filmdickengradient sein. Das AFM analysiert nur die Oberfläche, während die Röntgenreflektivität sowohl auf Grenzflächenrauigkeiten als auch auf Filmdicken sensitiv ist. Ein Filmdickengradient, d.h. auf der einen Seite des Substrats ist der Film etwas dicker als auf der anderen Seite, dämpft dann die Oszillationsamplitude in der Röntgenreflektivität. Die AFM-Aufnahme zeigt, dass die Oberflächenrauigkeit lokal ca. 0,4 nm beträgt. Die Röntgenmessung mittelt aber

Grenzflächenrauigkeit und Lagendicke über die ganze Probe. Neuere Röntgenanlagen verfügen daher über ein so genanntes *knife edge*. Dies ist eine scharfkantige Blende, die auf die Probe gehalten wird. Dadurch bestrahlt der Röntgenstrahl nur einen kleinen Teil der Probe. Auch wird dadurch die diffuse Streuung reduziert, dies erhöht dann die Auflösung.

Kapitel 7

Probenstrukturierung

Um den Widerstand der Proben in c -Achsen Richtung messen zu können, muss der Film entsprechend strukturiert werden. In mehreren Schritten wird in den Film eine Mesa-Struktur¹ (Turm-Struktur) gebracht. Dazu wird im Reinraum Photoresist² auf den Film gebracht. Mittels Photolithographie wird die Grobstruktur mit den Messzuleitungen in den Resist belichtet. In der Argonionenätzanlage wird diese Photolackstruktur in den Film übertragen. Dabei wird die Probe mit Argonionen der Energie 500 eV beschossen. Damit durch Erhitzen der Probe kein Sauerstoff aus der Probe tritt, wird die Probe mittels flüssigem Stickstoff gekühlt. Eine Beschreibung der Photolithographie und der Argonätzanlage findet sich in [45]. Abbildung 7.1 zeigt eine Probe nach dem ersten Strukturierungsschritt unter verschiedenen Vergrößerungen.

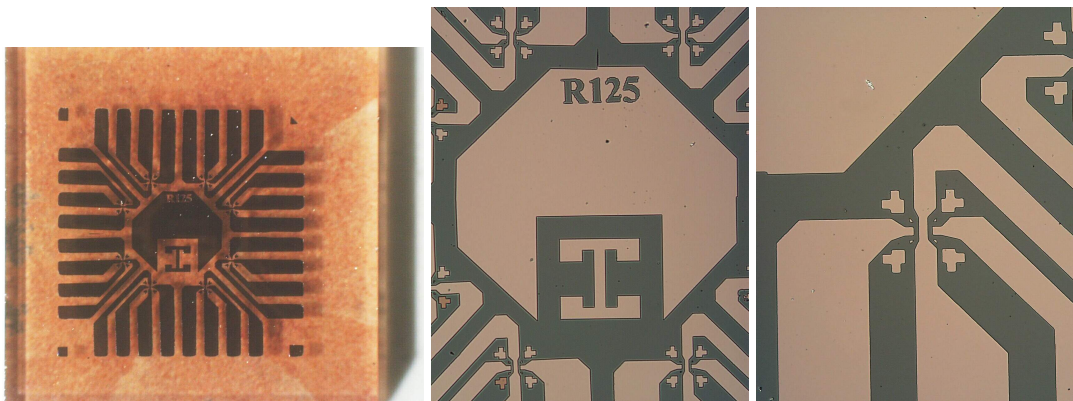


Abbildung 7.1: Lichtmikroskopbilder nach dem ersten Strukturierungsschritt (Größe des Substrats: $5 \times 5 \text{ mm}^2$).

¹benannt nach dem Tafelgebirge Mesa Verde in Colorado, USA

²Photoresist AZ5214E

In dem zweiten Schritt wird die Mesa strukturiert. Dazu wird in dem neu aufgetragenen Photolack ein $30 \times 20 \mu\text{m}^2$ großes Rechteck belichtet, in dessen Mitte die Mesa mit Photolack bedeckt bleibt. In der Argonionenätzanlage werden von der dreifach Heterostruktur die obersten beiden Lagen abgetragen. Dazu muss die jeweilige Lagendicke und die Ätzrate bekannt sein. Die Lagendicke ist aus den RHEED-Messungen bekannt. Die Ätzrate bestimmt sich zu:

Material	Ätzwinkel	Ionen Energie	Ätzrate
LBMO	30°	500 eV	$18 \pm 2 \text{ nm/min}$
LCMO	30°	500 eV	$17 \pm 2 \text{ nm/min}$

In Abbildung 7.2 ist rechts ein AFM-Bild nach diesem Strukturierungsschritt zu sehen. Die Probe wurde hier 140 Sekunden geätzt. Die Mesa hat hier eine Höhe von ca. 60 nm. Da die oberste Lage aus 20 nm Gold besteht und Gold eine um eine Größenordnung größere Ätzrate besitzt, ergibt sich hier eine Ätzrate von ca. 17 nm LBMO/min. Die Probe, deren AFM-Bild in Abbildung 7.2 zu sehen ist, kann

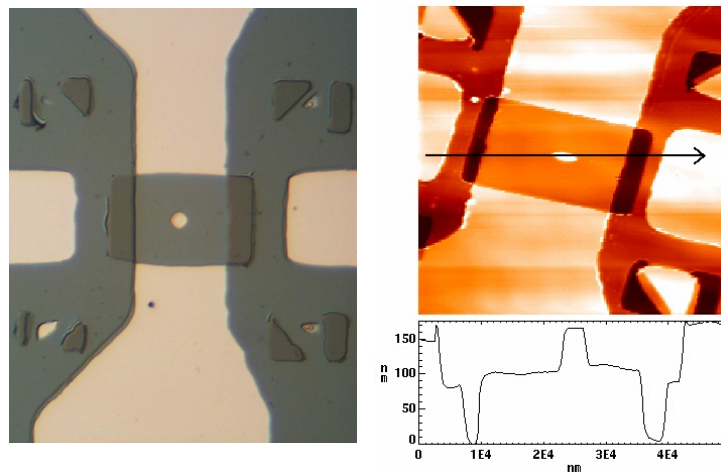


Abbildung 7.2: Lichtmikroskopbild und AFM-Aufnahme nach dem zweiten Strukturierungsschritt.

nicht mehr weiter verwendet werden, da hier der Photolack auf der Mesa bereits entfernt wurde. Somit ist eine elektrische Isolierung mit SiO_2 nicht mehr möglich. Um die Mesa elektrisch zu isolieren wird nach dem Argonätzen der Photolack auf der Probe belassen. Mit Elektronenstrahlverdampfung wird dann auf die Probe 30 nm SiO_2 gebracht. Die Mesa ist durch den Photolack geschützt. Der entfernte Manganatfilm wird also durch SiO_2 substituiert. Nach dem Aufbringen von SiO_2 wird der Photolack auf der Mesa mit Azeton entfernt. Über die isolierende SiO_2 Schicht erfolgt dann über eine Goldzuleitung die Kontaktierung der Mesa. Auf die Probe wird neuer Photolack aufgebracht und über der Mesa wird ein Balken

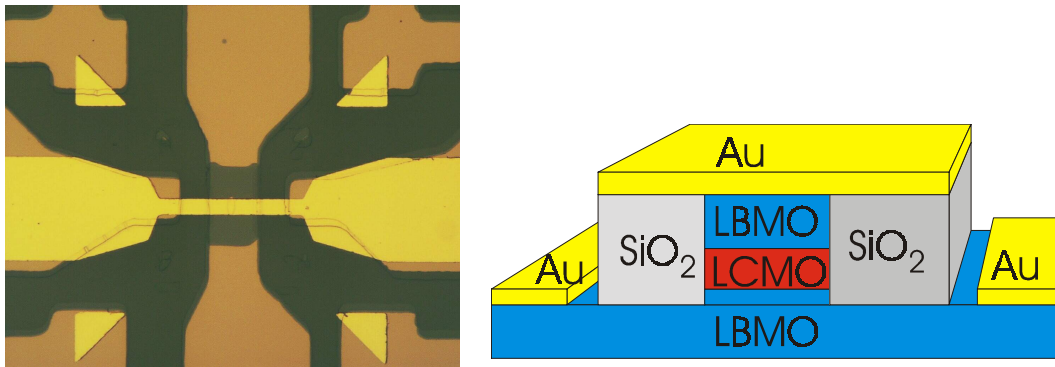


Abbildung 7.3: Lichtmikroskopbild einer Mesa mit Goldzuleitung und schematische Zeichnung dieser Struktur.

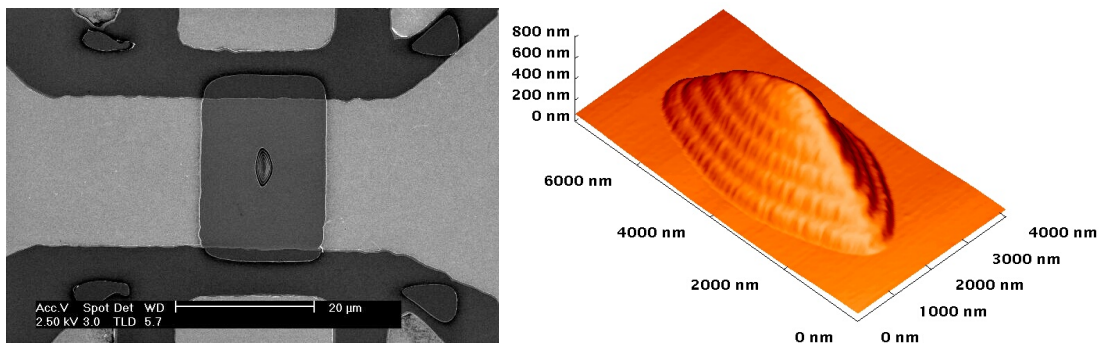


Abbildung 7.4: REM- und AFM-Bild nach dem zweiten Strukturierungsschritt. Bei einer falschen Belichtung entsteht durch Interferenz im Photolack ein Stufenmuster. Nach dem Aufbringen von SiO₂ lässt sich der Photolack dann nicht mehr entfernen.

frei belichtet. Dort wird ebenfalls mittels Elektronenstrahlverdampfung das Gold aufgebracht (Abb. 7.3).

Der kritische Punkt bei der Gesamtstrukturierung ist die Belichtung der Mesastruktur (Abb.7.2). Falsche Belichtungsparameter führen zu unerwünschten Artefakten, wie sie in Abbildung 7.4 zu sehen sind. Durch die Reflektion des zur Belichtung verwendeten Lichts (Quecksilber h-Linie: $\lambda=405\text{nm}$; i-Linie: $\lambda=365\text{nm}$ ³⁾ entsteht im Photolack eine stehende Welle. Durch eine Überbelichtung entsteht im Photolack statt eines Rechteckprofils eine terrassenförmige Struktur. Wie in dem AFM-Bild zu erkennen ist beträgt die Terrassenhöhe gerade $\lambda/2n$ (n =Brechungsindex). Nach dem Aufbringen von 30 nm SiO₂ ist dem Azeton zum Entfernen des Photolacks keine Angriffsmöglichkeit mehr gegeben. Somit kann die Mesa mit der oberen Goldzuleitung nicht ankontaktiert werden. Da dieser Schritt äußerst empfindlich ist, wird vor jeder Mesa-Belichtung eine Belichtungs-

³⁾auf die Hg g-Linie mit $\lambda=436\text{nm}$ ist der Photolack nicht empfindlich

serie durchgeführt. Die Blende an der Quecksilberdampfampe wird mittels des Belichtungsmessers auf 10 eingestellt. Es werden mehrere Belichtungen mit Zeiten von $1/30$ bis 1 Sekunde durchgeführt. Es wird dann die Belichtungszeit gewählt, bei der die Struktur nach 2 Minuten Entwickeln gerade durchbelichtet ist.

Kapitel 8

Transporteigenschaften verspannter Manganatfilme

8.1 Gitterkonstanten von verspannten Manganaten

Durch die Verwendung von unterschiedlichen Substraten kann die Gitterkonstante des Films gezielt beeinflusst werden. Wenn die Gitterkonstante des Substrats kleiner als die des aufgewachsenen Materials ist, werden die a - und b -Achsen des Films zusammengedrückt und die c -Achse vergrößert sich. Dies beeinflusst erheblich die magnetischen Eigenschaften und das elektrische Transportverhalten des Films. Es wurden $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LBMO) und $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO) Filme auf SrTiO_3 (STO) und NdGaO_3 (NGO) Substraten aufgewachsen. Die Gitterkonstanten von STO und NGO sind in Tabelle 8.1 aufgelistet. Die verwen-

SrTiO ₃ Substrat	NdGaO ₃ Substrat				
Gitter: kubisch	Gitter: orthorhombisch				
a -Achse	a -Achse	b -Achse	c -Achse	$\frac{1}{2}\sqrt{a^2 + b^2}$	$c/2$
(Å)	(Å)	(Å)	(Å)	(Å)	(Å)
3,905	5,424	5,502	7,702	3,863	3,851

Tabelle 8.1: Gitterkonstanten von SrTiO_3 und NdGaO_3 [89]

deten NGO-Substrate sind (110) geschnitten. Die Gitterkonstanten von NGO in der Substratoberfläche, die vom Film übernommen werden, sind dann $\frac{1}{2}\sqrt{a^2 + b^2}$ und $c/2$.

Um den Einfluss unterschiedlicher Herstellungsbedingungen zu minimieren, wurden die LBMO- (bzw. LCMO-) Filme im selben Ablationsprozess hergestellt. Dazu wurde je ein STO- und ein NGO-Substrat auf einen PLD-Carrier aufgeklebt. Somit sind die Filme unter gleichen Bedingungen hergestellt. Tabelle 8.2 zeigt die Gitterkonstanten der Filme.

Probe	c -Achse Film (Å)	Film- dicke (nm)	a -Achse Substrat (Å)	Verspannung ($c-a$)/ a (%)
R96 LCMO on STO	3,847	57	3,905	-1,5
R93 LCMO on NGO	3,89	57	3,863 bzw. 3,851	0,7 bzw. 1,0
R90 LBMO on STO	3,91	68	3,905	0,1
R91 LBMO on NGO	3,963	68	3,863 bzw. 3,851	2,6 bzw. 2,9

Tabelle 8.2: Gitterkonstanten von verspannten Manganatfilmen

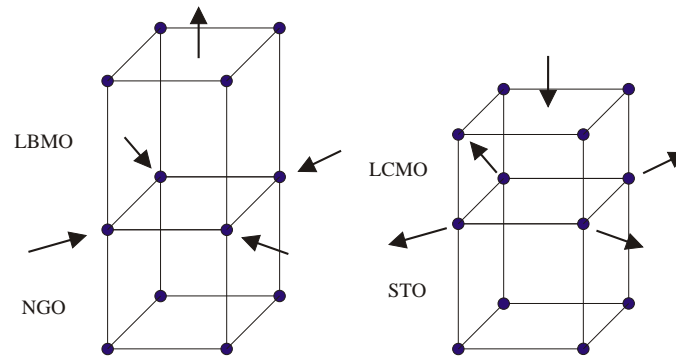


Abbildung 8.1: Einfluss des Substrats auf die Filmgitterkonstanten

Abbildung 8.1 soll den Einfluss des Substrats auf die Gitterkonstanten des Films verdeutlichen. LCMO auf einem STO-Substrat wird in a - b -Richtung auseinander gezogen und somit verkleinert sich die c -Achse. LBMO wird auf einem NGO-Substrat in a - b -Richtung zusammengedrückt und damit vergrößert sich die c -Achse. LCMO auf einem NGO-Substrat verhält sich analog zu LBMO auf NGO.

8.2 Magnetisierungsmessungen

Abbildung 8.2 zeigt die Magnetisierungsmessungen eines LBMO- und eines LCMO-Films. Da NdGaO_3 Substrate ein starkes paramagnetisches Moment haben, sind nur Proben auf SrTiO_3 Substraten vermessen worden. Zur Bestimmung des magnetischen Moments pro Einheitszelle muss die Filmdicke genau bekannt

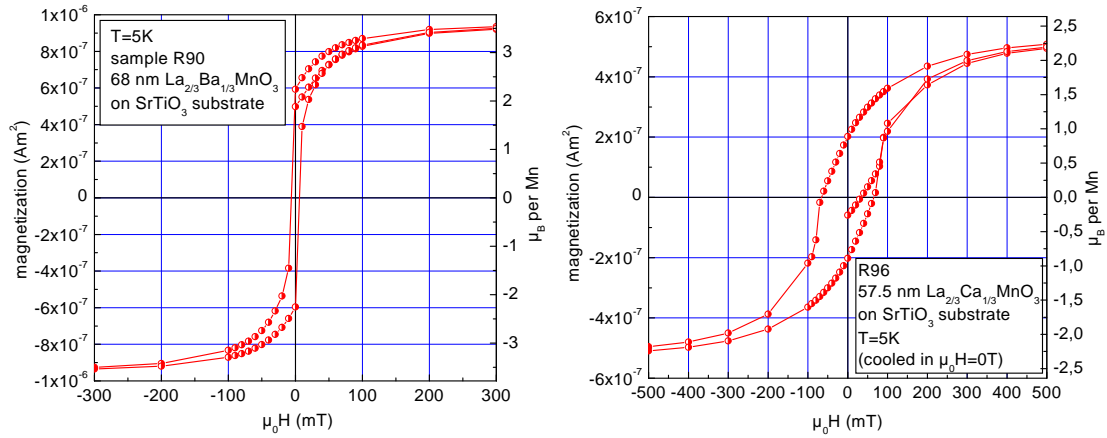


Abbildung 8.2: Magnetisierungsmessungen eines LBMO und eines LCMO-Films (Messung am MPI Stuttgart [85]).

sein. Aus den Röntgen-Reflektivitätsmessungen ergaben sich Filmdicken von 68 nm bzw. 57,5 nm. Abbildung 8.3 zeigt die RHEED-Aufnahmen, die während des Wachstums des LCMO-Films aufgenommen wurden. Aus Abzählen der RHEED-Oszillationen ergibt sich eine Filmdicke von 147 Monolagen. Mit der aus der Röntgenmessung bestimmten c -Achse von 3,847 Å ergibt sich somit eine Filmdicke von 56,5 nm. Dies stimmt bis auf 2 % mit der Reflektivitätsmessung überein.

In der Abbildung 8.2 ist jeweils das gemessene magnetische Moment für den ganzen Film und das magnetische Moment pro Einheitszelle geteilt durch das Bohrsche Magneton ($\mu_B = 9,2740154 \times 10^{-24}$ J/T) aufgetragen. Da die Manganionen in $\text{La}_{2/3}\text{X}_{1/3}\text{MnO}_3$ ($\text{X}=\text{Ba}, \text{Ca}$) zu $2/3$ als Mn^{3+} und zu $1/3$ als Mn^{4+} vorliegen, sollte sich folgende Sättigungsmagnetisierung ergeben:

$$M_{\text{sat}} = \left(4\mu_B \times \frac{2}{3} + 3\mu_B \times \frac{1}{3}\right) \times A = 3,67\mu_B \times A$$

(A = Anzahl der Manganionen im Film)

Diese Sättigungsmagnetisierung wird für den unverspannten LBMO-Film auch erreicht. Der verspannte LCMO-Film hingegen hat lediglich eine Sättigungsmagnetisierung von $2,2 \mu_B$ pro Manganion. Ein mögliches Sauerstoffdefizit im LCMO-Film kann diese Sättigungsmagnetisierung nicht erklären, denn durch einen Sauerstoffmangel wird das Verhältnis $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ zu Gunsten von Mn^{3+} verschoben. Damit sollte dann die Sättigungsmagnetisierung größer als $3,67 \mu_B$ pro Manganion sein. Weiterhin fällt auf, dass die Koerzitivfeldstärke von ca. 70 mT hier sehr viel größer als bei dem unverspannten LBMO-Film (ca. 10 mT) ist. Ähnliche magnetische Eigenschaften wurden auch bei verspannten LCMO-Filmen auf LaAlO_3 Substraten gefunden [91]. Aus den Röntgenmessungen ergibt sich, dass

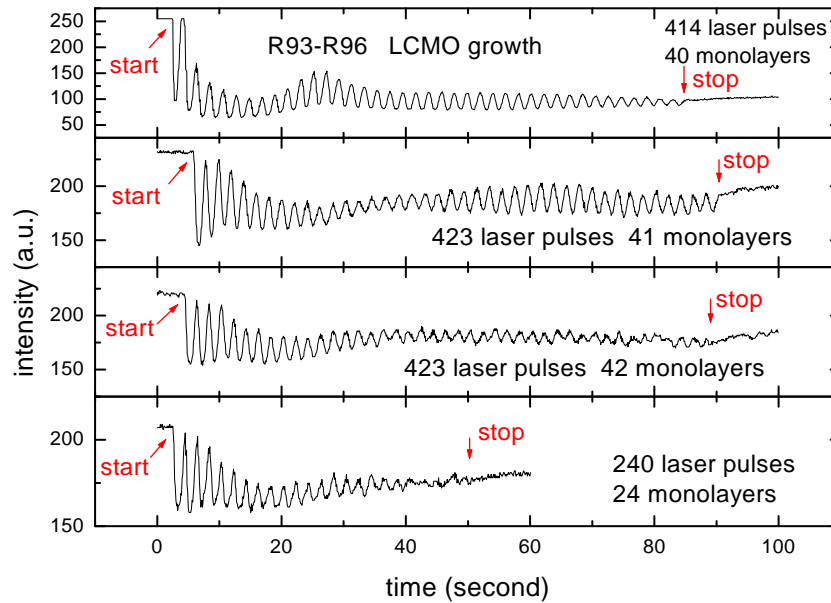


Abbildung 8.3: RHEED-Oszillationen während des Wachstums des LCMO-Films. Die Laserablation wurde dreimal unterbrochen, um der Oberfläche Zeit zum Relaxieren zu geben.

der LCMO-Film fast auf der gesamten Filmdicke kohärent verspannt ist (Filmdicke: 57,5 nm, kohärenter Anteil: 53 nm, siehe Kap. 6.3). Die Verspannung führt dazu, dass sich die Mangan-Bindungslängen und die Mn-O-Mn-Bindungswinkel ändern. Dies ändert dann auch die magnetischen Wechselwirkungen.

8.3 Magnetisierungsmessungen an LCMO-Filmen verschiedener Dicke

Abbildung 8.4 zeigt die Magnetisierungsmessungen von drei LCMO-Filmen mit verschiedener Dicke, die jeweils auf einem HF-behandelten STO-Substrat aufgewachsen wurden. Durch die Verspannung ist die Curie-Temperatur deutlich reduziert ($T_C \approx 150$ K bzw. $T_C \approx 120$ K). Bei den *zero field cooled*-Kurven wurde die Probe im Nullfeld auf 5 K abgekühlt. Anschließend wurde ein Magnetfeld von 20 mT (bzw. 10 mT) angelegt und es wurde das magnetische Moment bei steigenden Temperaturen gemessen. Bei tiefen Temperaturen (< 50 K) ist die Koerzitivfeldstärke der Probe größer als das anliegende Feld. Somit ist kaum ein magnetisches Moment zu messen. Mit steigender Temperatur wird die Koerzitivfeldstärke kleiner, bis bei ca. 50 K das äußere Feld mit 20 mT größer als die Koerzitivfeldstärke ist. Dadurch wird dann ein relativ großes magnetisches

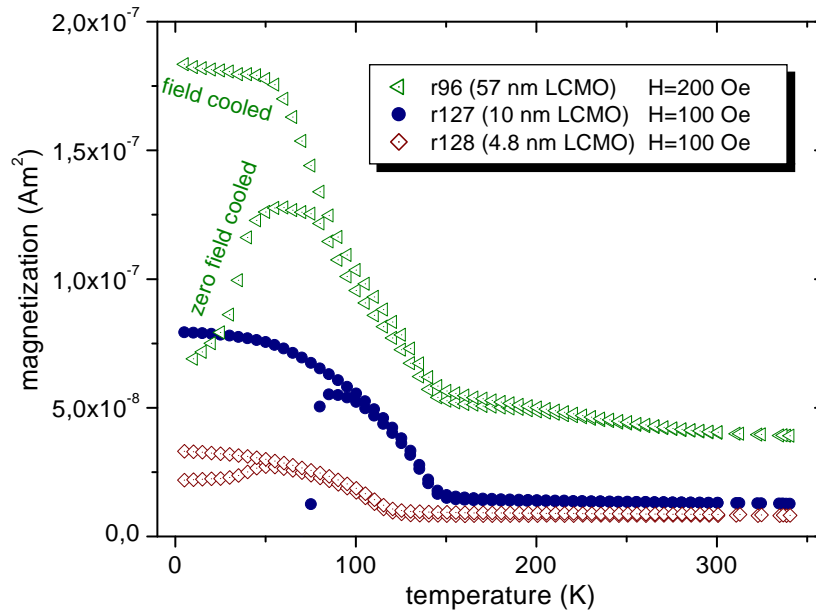


Abbildung 8.4: Magnetisierung gegen Temperatur für drei LCMO-Filme verschiedener Dicke auf HF-behandelte STO-Substraten.

Moment gemessen. Mit weiter steigenden Temperaturen fällt dann das gemessene Moment. Bei den *field cooled*-Kurven wurde die Probe in einem Magnetfeld von 20 mT (bzw. 10 mT) abgekühlt. Dadurch ist die Probe bei tiefen Temperaturen aufmagnetisiert, und es wird ein großes magnetisches Moment gemessen. Die Curie-Temperatur beträgt bei dem 4,8 nm dicken LCMO-Film ca. 120 K. Bei dem 10 nm und bei dem 57 nm dicken Film beträgt sie ca. 150 K. Bei den Röntgenmessungen wurde schon festgestellt, dass die Gitterkonstante kaum von der Filmdicke abhängt. Da die Curie-Temperatur mit der Verspannung verknüpft ist, ist hier diese kritische Temperatur auch kaum von der Filmdicke abhängig. Anders

Probenname	LCMO-Dicke (nm)	Remanenz 10^{-8} Am^2	Koerzitivfeldstärke (mT)
R96	57	20	66
R127	10	8	23
R128	4,8	4	31

Tabelle 8.3: Magnetische Kenndaten der LCMO-Filme.

verhält sich die Situation bei der Koerzitivfeldstärke. Diese ist von der Filmdicke abhängig. In Abbildung 8.5 sind die Magnetisierungsmessungen in Abhängigkeit des äußeren Feldes gezeigt. Die Sättigungsmagnetisierung ist bei den dünnen Filmen nur schwer zu bestimmen, da das diamagnetische SrTiO_3 Substrat bei hohen Feldern die Messung erheblich beeinflusst (siehe Inset in Abb. 8.5).

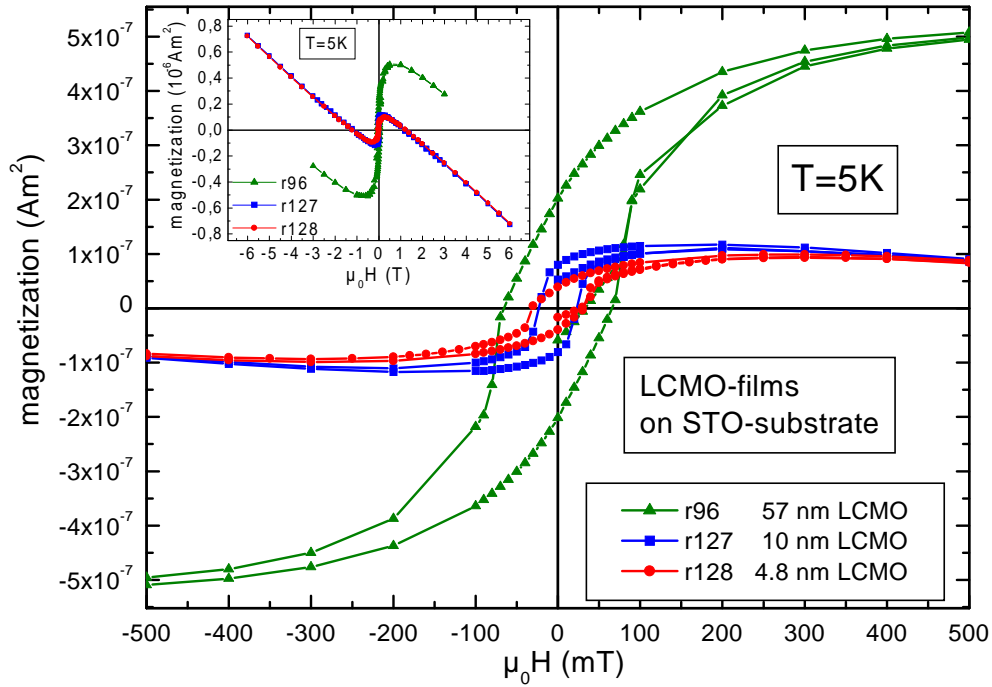


Abbildung 8.5: Magnetisierung gegen äußeres Feld für drei LCMO-Filme verschiedener Dicke auf HF-behandelten STO-Substraten. Im Inset sind die Messungen bis zu 6 Tesla gezeigt. Bei hohen Feldern dominiert dann das diamagnetische SrTiO_3 Substrat.

Bei kleinen Feldern ist der Einfluss des Substrats gering. Deshalb sind in Tabelle 8.3 als kritische Größen die Remanenz und die Koerzitivfeldstärke angegeben. Die Remanenz steigt mit der Filmdicke, da die Magnetisierung proportional zur Masse des Films ist. Die Koerzitivfeldstärke ändert sich stark von Probe zu Probe. Bei dem 10 nm dicken Film ist sie am kleinsten. Der 4,8 nm dicke Film besitzt eine größere Koerzitivfeldstärke und der 57 nm dicke Film besitzt mit 66 mT einen mehr als doppelt so großen Wert als die anderen beiden. Neben der reduzierten Sättigungsmagnetisierung der verspannten LCMO-Filme ist dies ebenfalls ein Hinweis auf die komplizierten magnetischen Eigenschaften dieser Filme. Durch die tetragonale Verspannung wird ein Typ-A Antiferromagnet energetisch begünstigt [39] (siehe Kap. 10).

8.4 Widerstand verspannter Manganatfilme

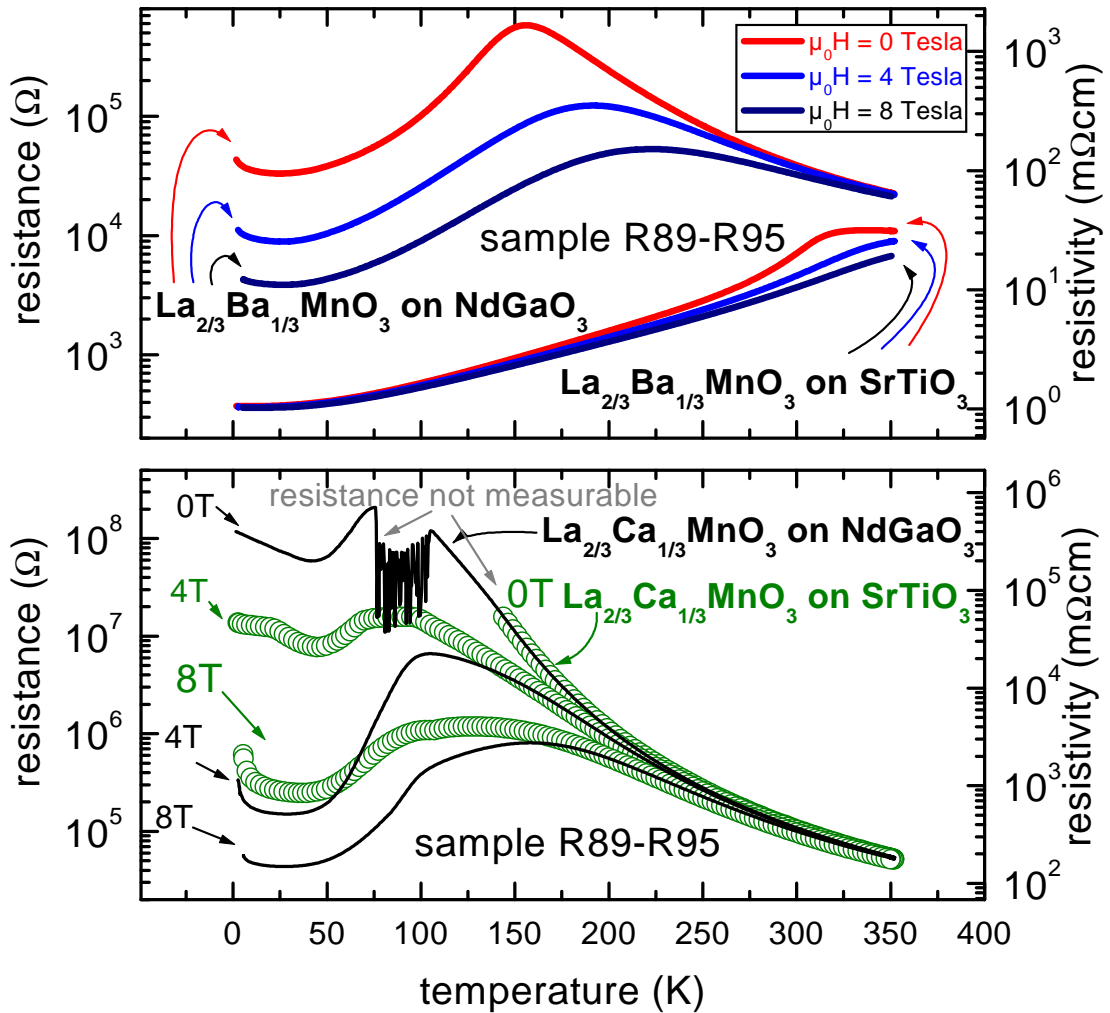


Abbildung 8.6: Widerstandsverlauf von LBMO und LCMO auf unterschiedlichen Substraten. Die Messgeometrie ist bei allen Proben die gleiche: Brückenlänge = $60\ \mu\text{m}$, Brückenbreite = $30\ \mu\text{m}$. Die beiden LCMO-Filme haben eine Dicke von $57\ \text{nm}$, die beiden LBMO-Filme haben eine Dicke von $68\ \text{nm}$.

Der Widerstandsverlauf von LBMO und LCMO auf unterschiedlichen Substraten ist in Abbildung 8.6 gezeigt. Bei LBMO verschiebt sich T_{\max} von $330\ \text{K}$ (STO -Substrat) nach $155\ \text{K}$ (NGO -Substrat). Mit T_{\max} ist die Temperatur gemeint, bei der der Widerstand maximal ist. Diese Temperatur liegt in der Regel in der Nähe der Curie-Temperatur [37]. Weiterhin erhöht sich durch die Verspannung der Widerstand um mehrere Größenordnungen. Der unverspannte LBMO-Film zeigt bei tiefen Temperaturen keinen magnetoresistiven Effekt. Dies ist analog zu Einkristallen, bei denen auch keine Verspannung vorliegt [36].

Der Widerstand der LCMO-Filme ist im Nullfeld so stark verrauscht, dass er nicht mehr zu messen war. Asamitsu *et al.* fanden bei $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ ebenfalls ein Rauschen des Widerstandes um bis zu drei Größenordnungen [93]. Sie interpretieren dies als zeitliche Fluktuation der Probe zwischen hohem und niedrigem Widerstand. In Abbildung 8.6 ist T_{max} somit nur schwer auszumachen. Dieser Wert liegt für beide LCMO-Filme bei ca. 100 K. Unverspanntes $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ besitzt eine Curie-Temperatur von ca. 250 K. Andere Gruppen finden für LCMO-Filme auf NGO diese hohe Curie-Temperatur [90]. In dieser genannten Arbeit wurden verschieden dicke LCMO-Filme auf NGO-Substraten hergestellt. Es zeigte sich, dass mit zunehmender Dicke die Curie-Temperatur steigt. Bei einer Filmdicke von 3,5 nm betrug die Curie-Temperatur 166 K und bei einer Dicke von 18 nm betrug sie 245 K. Um dies mit Filmen aus unserer PLD-Anlage zu vergleichen, wurden

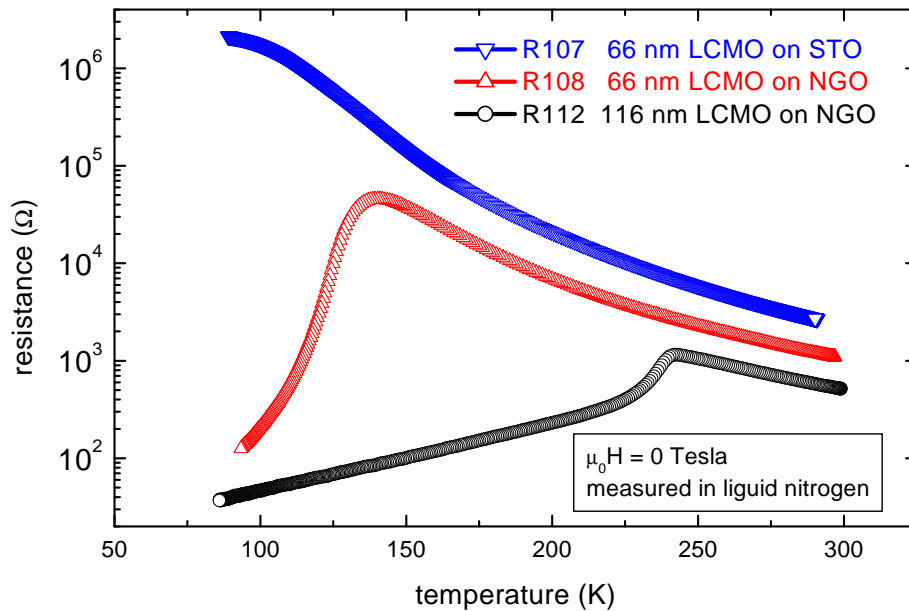


Abbildung 8.7: Widerstandsverlauf von drei LCMO-Filmen

noch zwei Testfilme hergestellt. Abbildung 8.7 zeigt den Widerstandsverlauf dieser Testfilme. Bei Probe R107 wurde das STO-Substrat mit Flusssäure behandelt und bei 950°C eine Stunde getempert. Bei Probe R108 wurde das NGO-Substrat ebenfalls bei 950°C (aber ohne Säurebehandlung) eine Stunde getempert (mit dieser Behandlung erreicht man bei NGO-Substraten ebenfalls eine stufenförmige Substratoberfläche, siehe Kap. 4 und [48]). Der Film R108 auf NGO besitzt eine deutlich höhere Curie-Temperatur als der Film R107 auf STO. Allerdings ist das Widerstandsmaximum mit $T_{max} = 140$ K noch weit von dem Bulkwert (250 K) entfernt. Film R112 wurde auf einem unbehandelten NGO-Substrat hergestellt. Bei diesem Film liegt T_{max} (240 K) in der Nähe des Bulkwertes. Allerdings ist dieser Film auch fast doppelt so dick wie Film R108 (R108: ca. 66 nm; R112: ca. 116 nm). Durch die Substratbehandlung scheint sich die kohärente Ver-

spannung auch noch bei größeren Filmdicken zu halten. So ist die Stufenstruktur des Substrats auch noch in der Filmoberfläche zu sehen. Abbildung 8.8 zeigt die AFM-Aufnahmen der Proben, deren Widerstandsverläufe in Abbildung 8.6 gezeigt sind. Die NGO-Substrate zeichnen sich durch einen geringen Fehlschliff aus ($0,05^\circ$ bis $0,1^\circ$, Terrassenbreite: 250 nm bis 500 nm). Auf diesen Substraten sind die Filme (sowohl LBMO als auch LCMO) sehr glatt gewachsen. Die STO-Substrate haben nicht diese gute Qualität. Der Fehlschliff beträgt bei ihnen ca. $0,2^\circ$ (Terrassenbreite ca. 100 nm). Die Filme sind hier etwas rauer, aber die Stufen sind immer noch deutlich zu erkennen. Die Verwendung von HF-geätzten Substra-

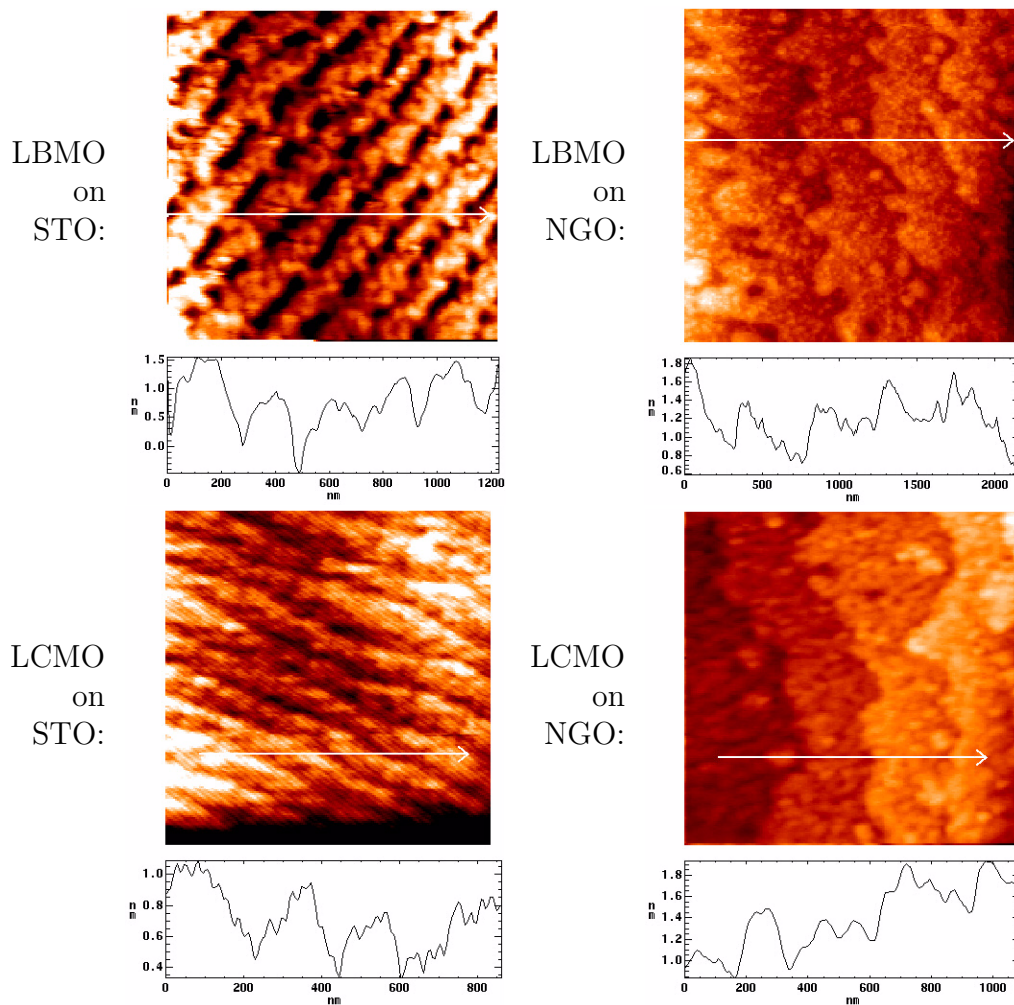


Abbildung 8.8: AFM-Aufnahmen der Proben, deren Widerstände in Abb. 8.6 gezeigt sind.

ten könnte die Unterschiede zu anderen Gruppen bezüglich des Zusammenhangs von Curie-Temperatur und Filmdicke erklären.

Die Abhängigkeit der Curie-Temperatur des Films vom verwendeten Substrat

(und damit die Größe der Verspannung) wurde schon von einigen Gruppen untersucht [91, 92, 96, 97, 98, 99]. Neu ist bei den in diesem Kapitel vorgestellten Messungen, dass sich durch die Verwendung von HF-geätzten Substraten die Verspannung auch zu größeren Filmdicken aufrecht erhalten lässt. Grundlegend neu sind die im nächsten Kapitel vorgestellten Messungen zur Anisotropie des Widerstands in verspannten Manganatfilmen.

8.5 Anisotroper Widerstand in verspannten LCMO-Filmen

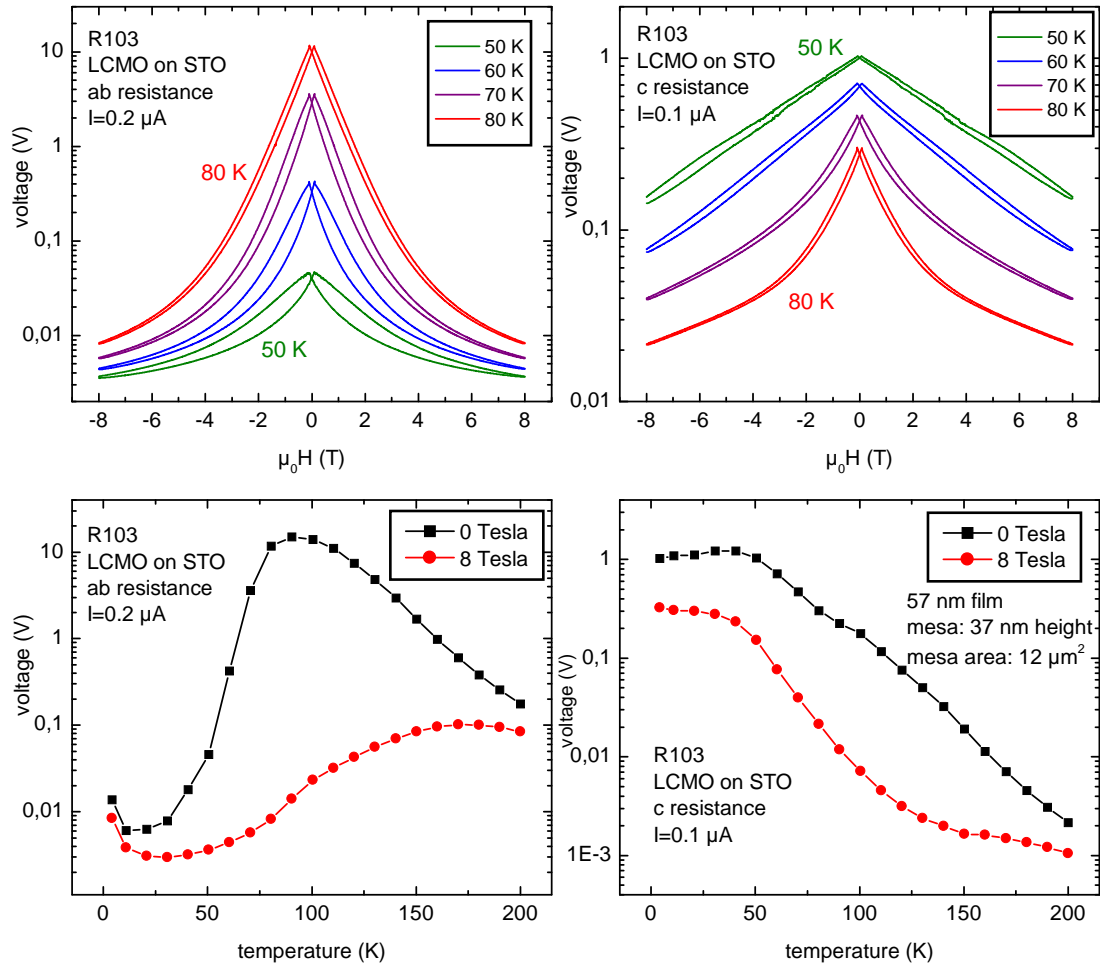


Abbildung 8.9: Widerstandsverhalten eines LCMO-Films auf STO-Substrat. Links: Widerstand in der $a-b$ -Ebene. Rechts: Widerstand der c -Achse. Die Messpunkte in der $R(T)$ -Messung wurden aus den $R(H)$ -Messungen bestimmt, d.h. der Widerstand bei 0 Tesla ist der Widerstand nachdem 8 Tesla angelegt wurden.

Die Anisotropie im Widerstandsverhalten eines verspannten LCMO-Films ist in Abbildung 8.9 gezeigt. Durch die Verspannung ergibt sich eine Anisotropie im Kristallgitter des Films, die sich auf den elektrischen Widerstand auswirkt. Um den c -Achsen-Widerstand auszumessen, wurde in den Film eine Mesa mit einer Höhe von ca. 37 nm und einer Fläche von ca. $12 \mu\text{m}^2$ strukturiert. Weiterhin wurde auch eine einfache a - b -Brücke vermessen. In Abbildung 8.9 ist die Messung des magnetoresistiven Effekts bei einigen Temperaturen gezeigt. In a - b -Richtung verhält sich der Film ähnlich zu unverspannten LCMO. In der Nähe der Curie-Temperatur ist der magnetoresistive Effekt am größten. Zu tieferen Temperaturen nimmt sowohl dieser Effekt als auch der Widerstand an sich ab. Mit tiefer werdender Temperatur steigt die Magnetisierung der Probe. Durch den Doppelaustausch ist dadurch eine Erniedrigung des Widerstandes verbunden. Oberhalb der Curie-Temperatur nimmt die Leitfähigkeit durch thermisch aktivierte Prozesse zu. In c -Richtung verhält sich der Film ganz anders. Für Temperaturen unterhalb von 50 K ist sowohl der magnetoresistive Effekt als auch der Widerstand nahezu konstant. Oberhalb von 50 K nimmt der Widerstand mit zunehmender Temperatur ab. Dies ist dem Verhalten in a - b -Richtung genau entgegengesetzt. Zu beachten ist, dass die Probe auch bei 5 K nicht die zu erwartende Sättigungsmagnetisierung erreicht. Wahrscheinlich ist die Probe in a - b -Richtung ferromagnetisch geordnet, während sie in c -Richtung eine andere magnetische Ordnung aufweist. Dies würde die magnetischen Messungen und die Widerstandsanisotropie erklären (siehe Kap. 10).

8.5.1 Widerstandsverhalten bei tiefen Temperaturen

Der Widerstand eines LCMO-Films, der auf STO gewachsen wurde, hängt bei tiefen Temperaturen stark von der magnetischen Vorgeschichte ab. Dies ist in Abbildung 8.10 a) gezeigt. Die Probe wurde im Nullfeld abgekühlt und anschließend wurde der Widerstand in Abhängigkeit des äußeren Magnetfeldes gemessen. Es zeigt sich, dass der *in-plane*-Widerstand bei 0 Tesla von 1,8 M Ω auf 65 k Ω sinkt, nachdem ein Feld von 8 Tesla angelegt wurde. Dieses Verhalten ist auch bei Ladungs/Orbital-ordnenden Systemen wie $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ und $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ zu finden [94, 95]. Bei diesen Systemen sinkt der Widerstand nach Anlegen eines großen Magnetfeldes um mehr als 10 Größenordnungen [94]. Die starke Abnahme des *in-plane*-Widerstands bei $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ Filmen auf STO wurde auch von Blamire *et al.* gefunden [88]. Ebenfalls zeigt sich dieser Effekt bei $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ Filmen, die auf LaAlO_3 Substraten gewachsen wurden [92].

Die Anisotropie zwischen *in-plane*- und c -Achsen-Widerstand wird vor allen Dingen bei der Messung der Strom-Spannungs Kennlinien deutlich (siehe Abb. 8.10 b) + c)). Der *in-plane*-Widerstand verhält sich nahezu ohmsch, während der c -Achsen-Widerstand eine starke Nichtlinearität aufweist. Die Strom-Spannungs-

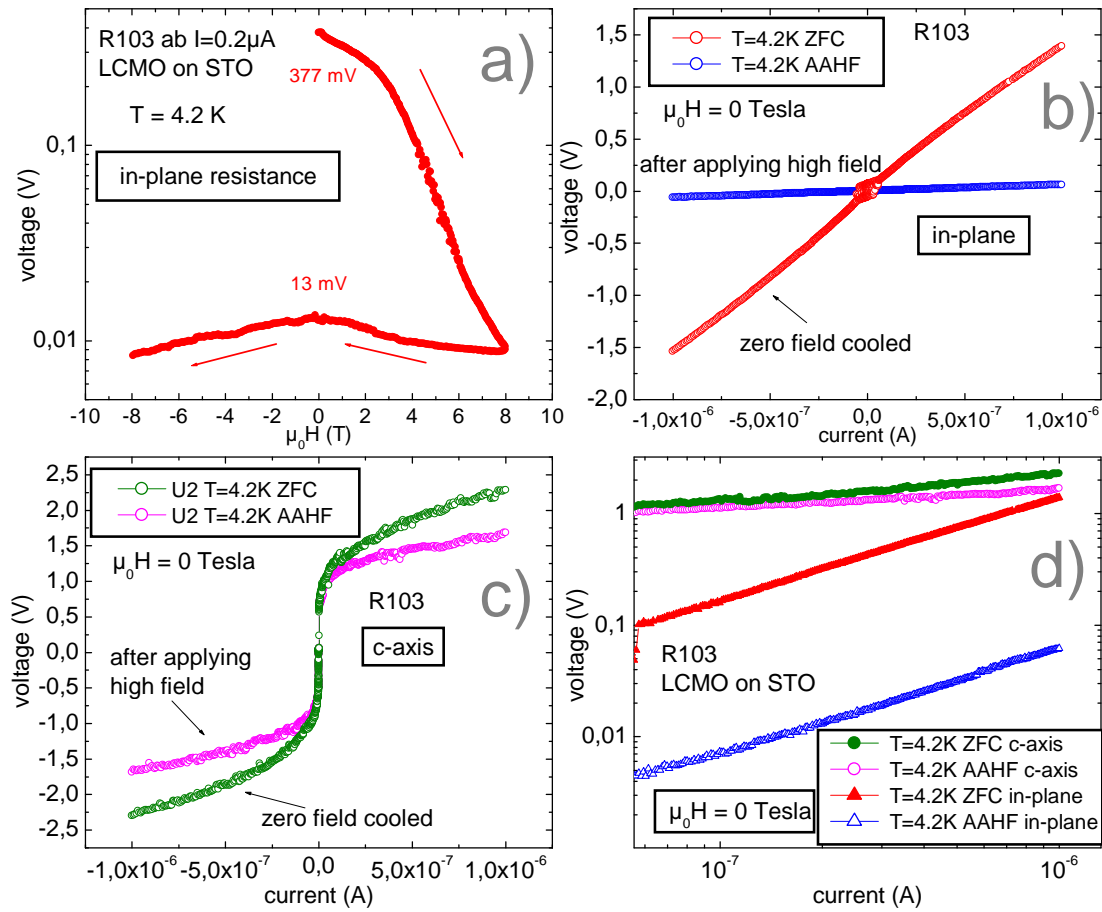


Abbildung 8.10: Widerstandsverhalten eines verspannten LCMO-Films bei tiefen Temperaturen. Es sind Messungen sowohl in *in-plane*-Richtung als auch in *c*-Achsen-Richtung gezeigt.

Kennlinien wurden einmal aufgenommen, nachdem die Probe im Nullfeld abgekühlt wurde. Die zweite Messung fand ebenfalls im Nullfeld statt, aber vorher wurde ein Feld von 8 Tesla angelegt¹. Die Messung der $U(I)$ -Kennlinien in *c*-Richtung und in der *a-b*-Ebene sind in Abbildung 8.10 d) in einer doppelt logarithmischen Darstellung gegenüber gestellt. Folgende Steigungen ergeben sich in dieser Darstellung:

Probe	Steigung
R103 LCMO on STO <i>c</i> -axis ZFC	0,23
R103 LCMO on STO <i>c</i> -axis AAHF	0,16
R103 LCMO on STO <i>in-plane</i> ZFC	0,93
R103 LCMO on STO <i>in-plane</i> AAHF	0,96

¹Die Abkürzung AAHF (after applying high field) wurde gewählt, da die Abkürzung ZFC (zero field cooled) die magnetische Vorgeschichte nicht richtig beschreibt.

Der *in-plane*-Widerstand verhält sich demnach nahezu ohmsch, während der *c*-Achsen-Widerstand sich wie $V \propto I^{0,2}$ verhält. Die Nichtlinearität des *c*-Achsen-Widerstandes wird in Kapitel 9 genauer untersucht.

8.6 Anisotroper Widerstand in verspannten LBMO-Filmen

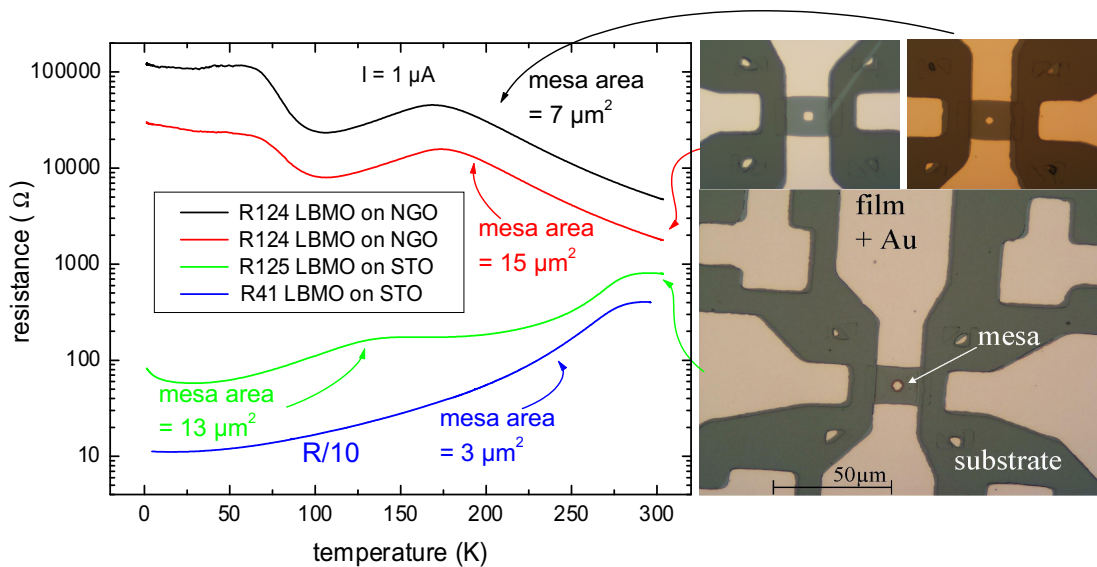


Abbildung 8.11: *c*-Achsen-Widerstand verschiedener LBMO-Filme (Der Widerstand der Probe R41 ist durch 10 geteilt).

Abbildung 8.11 zeigt den *c*-Achsen-Widerstand für verschiedene LBMO-Filme. Probe R41 wurde auf einem unbehandelten STO-Substrat aufgewachsen. Der Verlauf des Widerstands in *c*-Achsen-Richtung unterscheidet sich nicht von dem in *a-b*-Richtung (siehe Abb. 8.6). Probe R124 wurde auf einem NGO-Substrat aufgewachsen. Durch die Verspannung ist die Curie-Temperatur deutlich reduziert (≈ 170 K). Oberhalb dieser Curie-Temperatur unterscheidet sich der Verlauf des *c*-Achsen-Widerstands nicht von dem des Widerstands in *a-b*-Richtung (siehe Abb. 8.6). Unterhalb der Curie-Temperatur ist aber der *c*-Achsen-Widerstand deutlich erhöht. Der Widerstand von LBMO auf STO ist bei tiefen Temperaturen um mehrere Größenordnungen kleiner als der Widerstand von LBMO auf NGO. Dies schließt Kontaktwiderstände zwischen LBMO und Gold als Erklärung für den großen Widerstand bei LBMO auf NGO als Ursache aus. Die Probe R125 ist wie Probe R41 ein LBMO-Film auf STO. Aber der *c*-Achsen-Widerstand der

Probe R125 zeigt im Gegensatz zur Probe R41 bei ca. 150 K eine Anomalie. Probe R125 und R41 unterscheiden sich dadurch, dass der LBMO-Film bei R125 auf einem mit HF behandelten Substrat aufgewachsen wurde. Dies hat, wie auch schon bei den LCMO-Filmen, anscheinend einen Einfluss auf den Wachstumsmodus und somit auf den Grad der Verspannung. Aus Tabelle 8.4 entnimmt man für

Probe	c -Achse Film (Å)	Filmdicke (nm)	kohärente Filmdicke (nm)	Mesa- Fläche (μm^2)
R41 LBMO on STO	k.A.m	40	k.A.m	3
R124 LBMO on NGO	3,96	104	103	7
R124 LBMO on NGO	3,96	104	103	15
R125 LBMO on STO	3,917	106	k.A.m	13
R111 LBMO on NGO	3,966	88	k.A.m	6
k.A.m. = keine Angabe möglich				

Tabelle 8.4: Filmdicken der Proben R41, R124 und R125.

die c -Achse von Film R125 einen Wert von 3,917 Å. Die tetragonale Verspannung beträgt demnach $(c-a)/c = 0,3\%$. Dieser Wert ist sehr klein, aber die gemessenen Effekte sind im Vergleich zu LBMO auf NGO auch sehr klein. Bei Film R41 konnte die c -Achse nicht bestimmt werden. Daraus lässt sich schließen, dass dieser Wert sehr nah am Substratwert liegt. Abbildung 8.12 zeigt die Magnetisierungsmessung

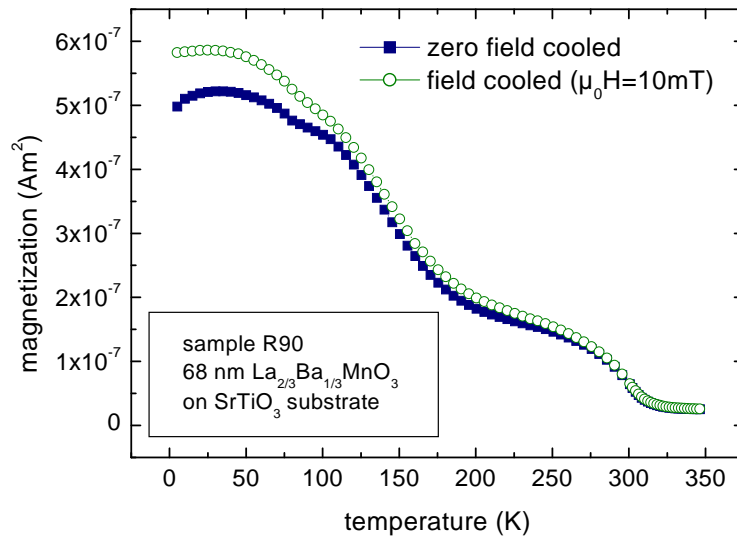


Abbildung 8.12: Magnetisierungsmessung von LBMO auf HF-behandeltem STO.

messung eines LBMO-Films, der auf einem mit HF behandeltem STO-Substrat

aufgewachsen wurde (Probe R90). Man erkennt zwei Phasenübergänge bei 300 K und 170 K. Aus der Größe des magnetischen Moments kann man abschätzen, dass ca. 1/4 des Films eine Curie-Temperatur von 300 K besitzen und 3/4 eine von 170 K. Aus den Röntgenmessungen an diesem Film folgt, dass 55 nm des Films kohärent verspannt aufgewachsen sind. Die Gesamtfilmdicke beträgt 68 nm. Die beiden Phasenübergänge in der Magnetisierungsmessung von LBMO auf STO spiegeln sich im c -Achsen-Widerstand wieder (siehe Abb. 8.11 und 8.14)². In a - b -Richtung sieht man dies nicht, da die beiden Widerstände parallel geschaltet sind.

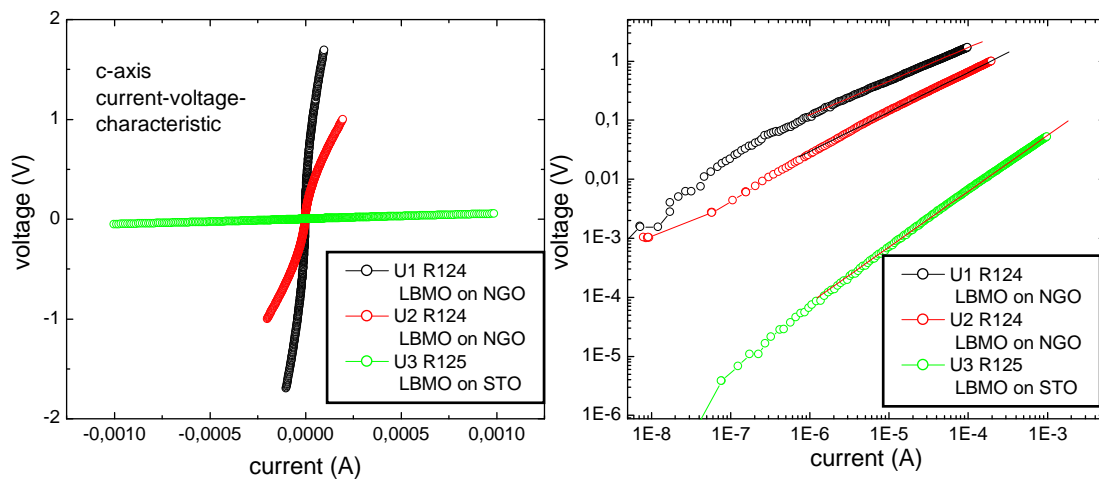


Abbildung 8.13: Strom-Spannungs-Kennlinien der LBMO-Filme in c -Achsen-Richtung. Links lineare, rechts doppelt logarithmische Darstellung.

Die Strom-Spannungs-Kennlinien der LBMO-Filme, die auf NGO bzw. STO gewachsen wurden, sind in Abbildung 8.13 gezeigt. Folgende Steigungen ergeben sich aus den doppelt logarithmischen $U(I)$ -Kennlinien:

Probe	Steigung
R124 LBMO on NGO Mesa 1	0,57
R124 LBMO on NGO Mesa 2	0,67
R125 LBMO on STO Mesa 1	0,95

Der nahezu unverspannte LBMO-Film, der auf STO gewachsen wurde verhält sich demnach annähernd ohmsch. Der LBMO-Film, der auf NGO gewachsen wurde

²Die Magnetisierungsmessung und die Messung des c -Achsen-Widerstandes wurden an verschiedenen Proben durchgeführt, aber beide Proben wurden unter den gleichen Bedingungen hergestellt

zeigt in c -Achsen Richtung eine starke Nichtlinearität in der Strom-Spannungs-Kennlinie mit $V \propto I^{0,6}$. Dies ist analog zum verspannten LCMO-Film. Der verspannte LCMO-Film zeigt im Vergleich zu LBMO auf STO die stärkere Nichtlinearität ($V \propto I^{0,2}$ statt $V \propto I^{0,6}$).

Die Kombinationen LBMO auf NGO und LCMO auf STO unterscheiden sich auch in der Art der Verspannung. Während bei LCMO auf STO die a - und b -Achsen des Films auseinander gezogen werden und sich somit die c -Achse verkleinert, werden die a - und b -Achsen bei LBMO auf NGO zusammen gedrückt und die c -Achse vergrößert sich. Die Nichtlinearität in der Strom-Spannungs-Kennlinie tritt also in der Richtung auf, in der sich die Gitterkonstante am stärksten von den beiden anderen Gitterkonstanten unterscheidet.

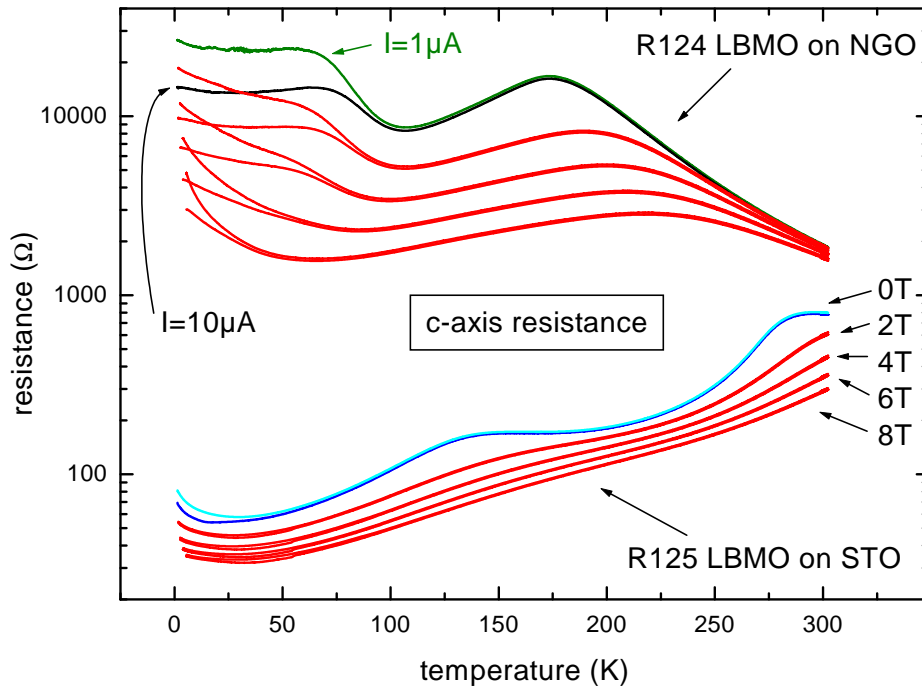


Abbildung 8.14: c -Achsen-Widerstand der LBMO-Filme in Abhängigkeit der Temperatur, des Magnetfeldes und des Stroms. Bei beiden Proben wurde $R(T)$ bei Feldern von 0, 2, 4, 6 und 8 Tesla und mit Strömen von $1\mu\text{A}$ und $10\mu\text{A}$ gemessen.

Die Frage, wie sich die Nichtlinearität mit der Temperatur und dem äußeren Magnetfeld ändert, wird mit Abbildung 8.14 beantwortet. Es wurde der c -Achsen-Widerstand der beiden LBMO-Filme in Abhängigkeit der Temperatur bei Feldern von 0, 2, 4, 6 und 8 Tesla und mit Strömen von $1\mu\text{A}$ und $10\mu\text{A}$ gemessen. Mit dem Begriff Widerstand ist das Verhältnis U/I gemeint. Man erkennt, dass die Probe R124 sich für Temperaturen oberhalb von 100 K ohmsch verhält. Diese

Übergangstemperatur wird durch ein äußeres Magnetfeld zu tieferen Temperaturen verschoben.

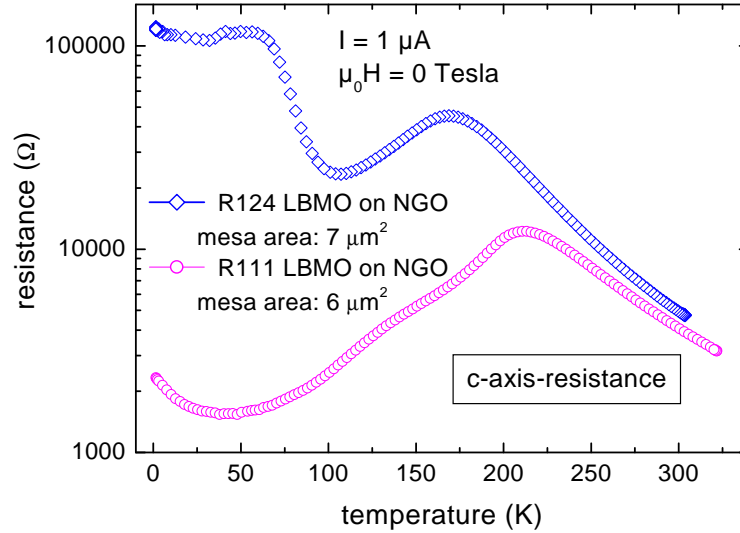


Abbildung 8.15: c -Achsen-Widerstand der LBMO-Filme R111 und R124.

Der c -Achsen-Widerstand von LBMO auf NGO wurde an zwei Proben gemessen. Abbildung 8.15 zeigt den Widerstand beider Proben. Die Probe R111 zeigt unterhalb von 200 K ein metallisches Verhalten, d.h. der Widerstand nimmt mit sinkender Temperatur ab. Probe R124 zeigt im Gegensatz dazu ein isolierendes Verhalten unterhalb 100 K. Die Röntgenmessung zeigt, dass die Probe R124 auf der gesamten Filmdicke kohärent verspannt ist (siehe Abb. 6.8 und Tab. 8.4). Bei Probe R111 waren keine Laue-Oszillationen in der Röntgenmessung zu erkennen. Möglicherweise ist der Film teilweise relaxiert und deshalb sind nur schwache Verspannungseffekte im c -Achsen-Widerstand zu erkennen. Die Strom-Spannungskennlinie der Probe R111 folgt einem $V \propto I^{0,8}$ Verlauf, in a - b -Richtung ist sie ohmsch. Bei Probe R124 konnte der *in-plane*-Widerstand nicht gemessen werden, da die a - b -Brücke bei der Strukturierung zerstört wurde. LBMO auf NGO ist mit zwei Proben nicht ausreichend untersucht, um genauere Aussagen zu machen. Der Schwerpunkt der Widerstandsuntersuchungen liegt auf verspanntem LCMO, da hier das LCMO in einer LBMO/LCMO/LBMO-Heterostruktur detailliert untersucht werden kann. Dies ist bei LBMO nicht möglich, da kein Material zur Verfügung steht, dass niederohmiger als LBMO ist und unverspannt auf NGO aufwächst.

Kapitel 9

c-Achsen-Widerstand von Heterostrukturen

Die Messungen an einfachen Manganatfilmen zeigten, dass die tetragonale (LCMO auf STO) bzw. orthorhombische (LBMO auf NGO) Verzerrung eine drastische Erhöhung des c -Achsen-Widerstandes bei tiefen Temperaturen zur Folge hat. Eine mögliche Erklärung wäre, dass bei den verspannten Filmen ein so genannter *dead layer* [100] an der Oberfläche entsteht, der in c -Achsen Richtung zur Erhöhung des Widerstandes beiträgt. Oder ein Kontaktwiderstand zwischen Film und Gold könnte den Widerstandsanstieg hervorrufen. Die Messungen an LBMO/LCMO/LBMO Heterostrukturen zeigen, dass diese beiden Möglichkeiten nicht zutreffen.

Abbildung 9.1 zeigt den c -Achsen-Widerstand von drei LBMO/LCMO/LBMO Heterostrukturen und einem LBMO-Film. Die untere LBMO-Lage einer Heterostruktur hat eine Dicke von ca. 40 nm, die obere ca. 20 nm. Die LCMO-Lage besitzt Dicken von 4 nm, 8 nm und 16 nm. Es wurden Mesas mit Flächen von $3\,\mu\text{m}^2$ bis $8\,\mu\text{m}^2$ in die Filme strukturiert und der c -Achsen-Widerstand wurde ausgemessen. Da unverspanntes LBMO bei tiefen Temperaturen einen um mehrere Größenordnungen kleineren Widerstand als verspanntes LCMO besitzt, tragen die LBMO-Lagen bei den Heterostrukturen kaum zum Widerstand bei. Man erkennt, dass der c -Achsen-Widerstand bei dem LBMO-Film und der Heterostruktur mit 4 nm LCMO bei tiefen Temperaturen sehr klein ist. Damit können Kontaktwiderstände zwischen Manganatfilm und Gold als Erklärung für den hohen Widerstand der anderen Heterostrukturen ausgeschlossen werden. Weiterhin fällt auf, dass der Widerstand bei tiefen Temperaturen mit der LCMO-Dicke stetig ansteigt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass es sich um einen intrinsischen Effekt der LCMO-Lage handelt. Wäre es ein Grenzflächeneffekt zwischen LBMO und LCMO, so sollte der Widerstand unabhängig von der LCMO-Schichtdicke sein.

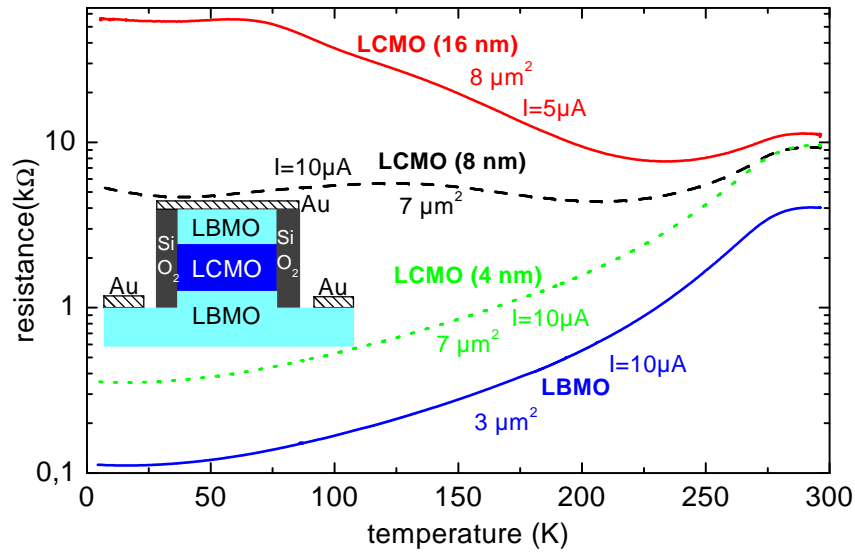


Abbildung 9.1: *c*-Achsen-Widerstand von drei LBMO/LCMO/LBMO Heterostrukturen und einem LBMO-Film. Die Dicken der LCMO-Lagen und die Fläche der Mesa sind im Graphen angegeben. Die Dicke der unteren LBMO-Lage beträgt ca. 40 nm, die der oberen ca. 20 nm.

Bei der Abbildung 9.1 ist natürlich zu beachten, dass der Widerstand vom Strom abhängig ist. Daher sind in Abbildung 9.2 die Strom-Spannungs-Kennlinien einiger Heterostrukturen gezeigt. Der Strom wurde auf die Mesa Fläche normiert. Man erkennt, dass die gemessene Spannung stetig mit der LCMO-Dicke steigt. Dies zeigt ebenfalls, dass die nicht-ohmschen $U(I)$ -Kennlinien sich weder auf einen Kontaktwiderstand zwischen Gold und Manganat noch auf einen Grenzflächen-effekt LBMO/LCMO zurückführen lässt. Die Steigungen der gefitteten Geraden in der doppelt logarithmischen Darstellung betragen:

	$I < 0,01 \mu A/\mu m^2$	$I > 0,01 \mu A/\mu m^2$
R103	-	0,22
R83	-	0,17
R60	1,2	0,31
R57	1,05	0,32

Die verspannten LCMO-Lagen führen zu einem $V \propto I^{0,2-0,3}$ Verhalten bei hohen Strömen. Lediglich bei kleinen Strömen, und somit kleinen Spannungen, verhalten sich die Proben ohmsch. Bei zu dicken LCMO-Lagen ist das lineare Verhalten bei kleinen Strömen allerdings nicht mehr messbar, da die Proben dann zu hochohmig werden. Das Ausmessen von dünnen LCMO-Lagen (< 20 nm) ist somit ebenfalls ein Vorteil der Heterostrukturen.

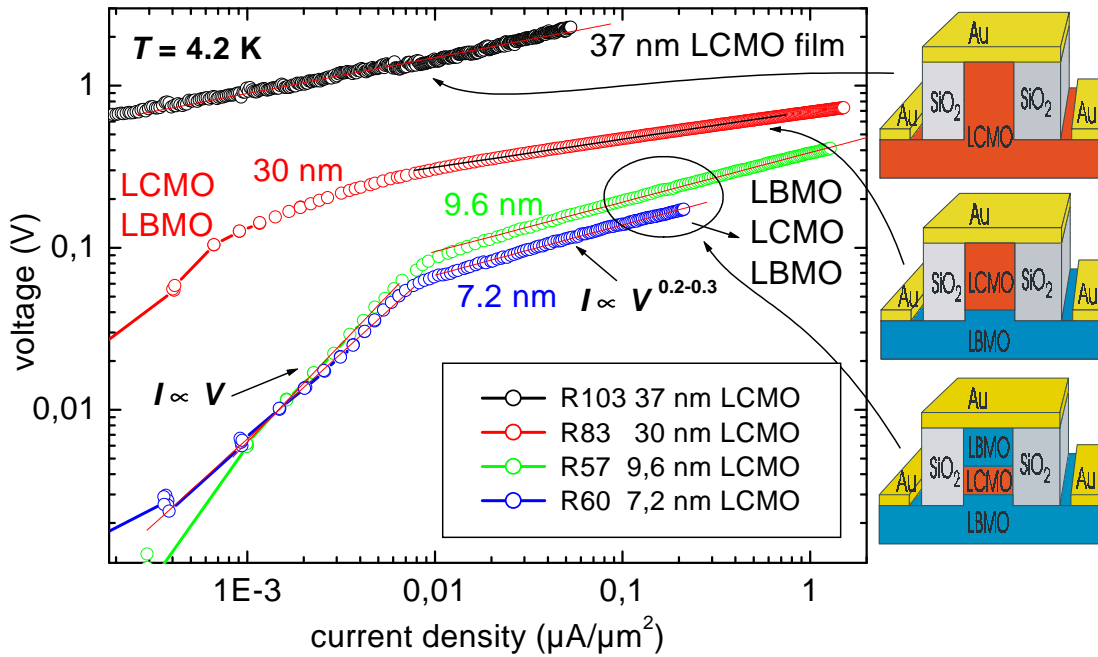


Abbildung 9.2: *c*-Achsen-Widerstand von zwei LBMO/LCMO/LBMO Heterostrukturen, einer LBMO/LCMO-Bilage und einem LCMO-Film. Bei den beiden Trilagen beträgt die LCMO-Dicke 7,2 nm bzw. 9,6 nm, bei der Bilage R83 beträgt sie 30 nm. Der einfache LCMO-Film ist 57 nm dick und die Höhe der Mesa beträgt 37 nm.

9.1 Stromverteilung

Ein weiterer Vorteil der Heterostrukturen ist, dass sie eine homogenere Stromverteilung durch die LCMO-Lage erzeugen, da der Widerstand von unverspanntem LBMO um mehrere Größenordnungen kleiner als der Widerstand der verspannten LCMO-Lage ist. Dies wird durch Simulationen der Stromverteilung verdeutlicht.

Abbildung 9.3 zeigt eine Simulation der Äquipotentiallinien und der Stromdichteverteilung in der Mesa ¹. Die Geometrie der Probe ist oben zu sehen. Sie besteht aus fünf Lagen, die jeweils 20 nm dick sind. Die oberen vier Lagen haben eine Breite von 2 μm. Das Aspektverhältnis beträgt also 100. Der Strom wird von oben rechts in die obere Goldlage eingespeist und fließt in der unteren LBMO-Lage nach links aus der Probe hinaus. Die Simulation ist auf zwei Dimensionen beschränkt, während es sich bei der wirklichen Geometrie um ein 3-dimensionales Problem handelt.

¹Die Simulation wurde von Thomas Kemen mittels MatLab PDE toolbox erstellt (PDE = Partial Differential Equation).

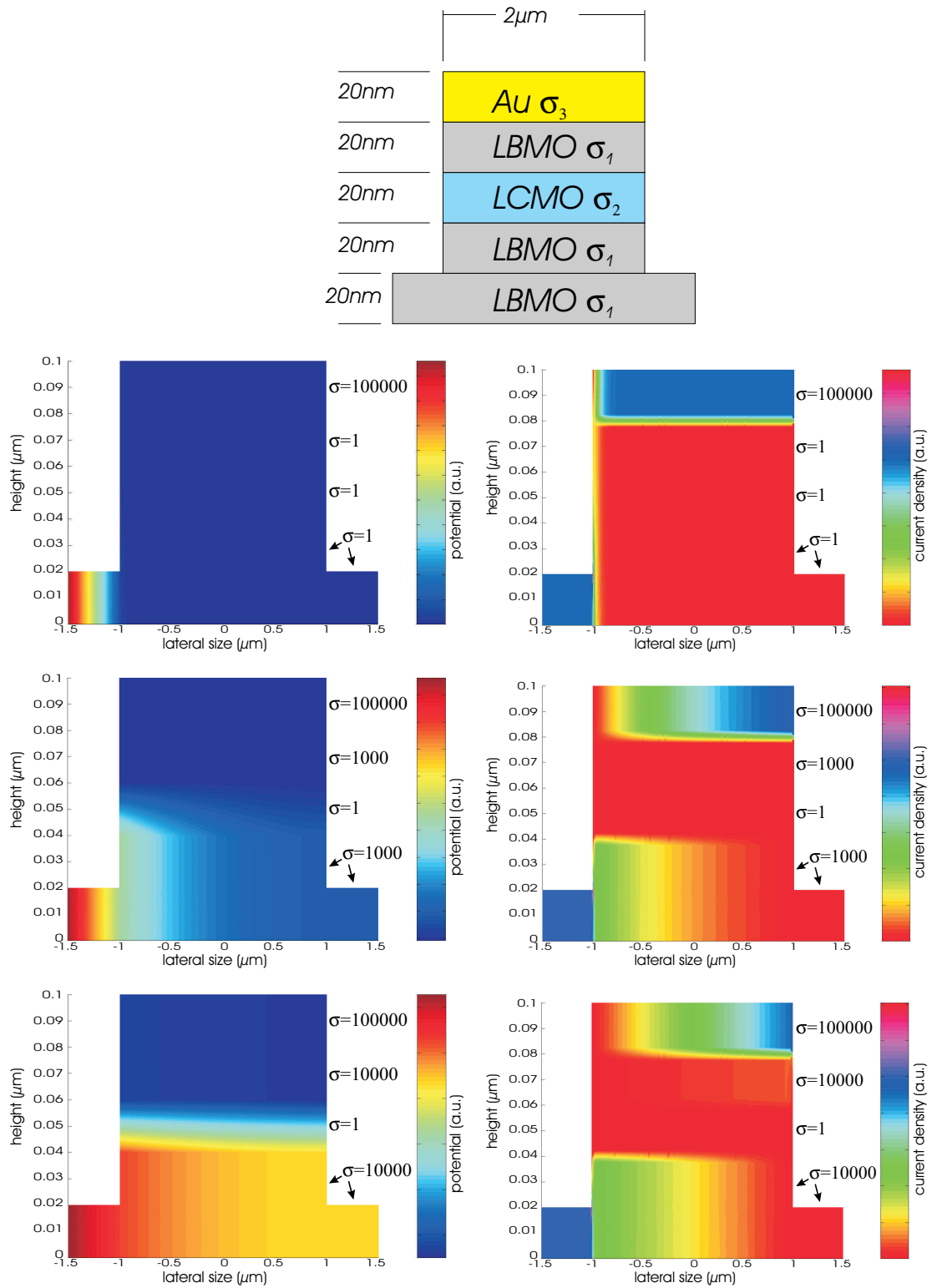


Abbildung 9.3: Äquipotentiallinien (*links*) und Stromdichten (*rechts*) in der Mesa für verschiedene normierte Leitfähigkeiten der einzelnen Lagen.

Die Leitfähigkeit σ_2 für LCMO wurde auf 1 festgesetzt, σ_3 für Gold wurde immer mit 100000 angesetzt. Die Leitfähigkeit σ_1 für LBMO variiert nun in den drei Äquipotentialbildern mit den zugehörigen Stromdichtebildern. Sie beträgt:

oben : $\sigma_1 = 1$

Mitte : $\sigma_1 = 1000$

unten : $\sigma_1 = 10000$

Die oberen beiden Simulationsbilder stellen also ansatzweise die Situation bei der Messung an einem einfachen LCMO-Film dar. Man erkennt, dass durch das ungünstige Aspektverhältnis fast die gesamte Spannung an der unteren Zuleitung abfällt. Dies stellt aber noch kein Problem dar, da der Widerstand der Mesa in einer Vierpunktmessung bestimmt wird. Damit entfällt der Widerstandsabfall durch die Zuleitung. Problematischer ist die Stromverteilung, die in dem oberen Bild rechts dargestellt ist. Man erkennt, dass der Strom nahezu vollständig in der oberen Goldzuleitung von rechts nach links verläuft. Erst am Ende der Mesa wird der Strom in die LCMO-Lage eingespeist. Von der $2\text{ }\mu\text{m}$ breiten Mesa werden nur ca. 100 nm von Strom durchflossen. Dieses verfälscht das Messergebnis. Die oberen Simulationsbilder geben die Verhältnisse bei der Messung eines LCMO-Films nicht vollständig wieder, da in dieser Simulation die Anisotropie im Widerstand nicht berücksichtigt ist.

Die unteren vier Simulationsbilder stellen den Fall bei einer Heterostruktur dar. Durch die niederohmigen LBMO-Lagen wird der Strom homogen durch die LCMO-Lage geführt. Dies erkennt man daran, dass die Stromdichte in der LCMO-Lage einen nahezu konstanten Wert besitzt. Dass die Stromdichte in der LCMO-Lage einen niedrigen Wert besitzt, liegt daran, dass der Strom auf die ganze LCMO-Fläche verteilt wird. In den Äquipotentialbildern erkennt man, dass die Äquipotentiallinien für ein Leitfähigkeitsverhältnis von 1 (LCMO) zu 1000 (LBMO) schräg durch die LCMO-Lage verlaufen. Bei einem Verhältnis von 1 zu 10000 verlaufen sie parallel zur Grenzfläche.

Da das Widerstandsverhältnis von unverspanntem LBMO zu verspannten LCMO bei tiefen Temperaturen mehr als vier Größenordnungen beträgt (siehe Abb.8.6), wird die Stromverteilung durch das Bild in Abbildung 9.3 *unten* gut wiedergegeben.

Die LBMO/LCMO/LBMO Heterostrukturen sind also gut geeignet, um eine homogene Stromverteilung durch die LCMO-Lage zu erreichen.

9.2 Vergleich von Magnetisierung und Widerstand

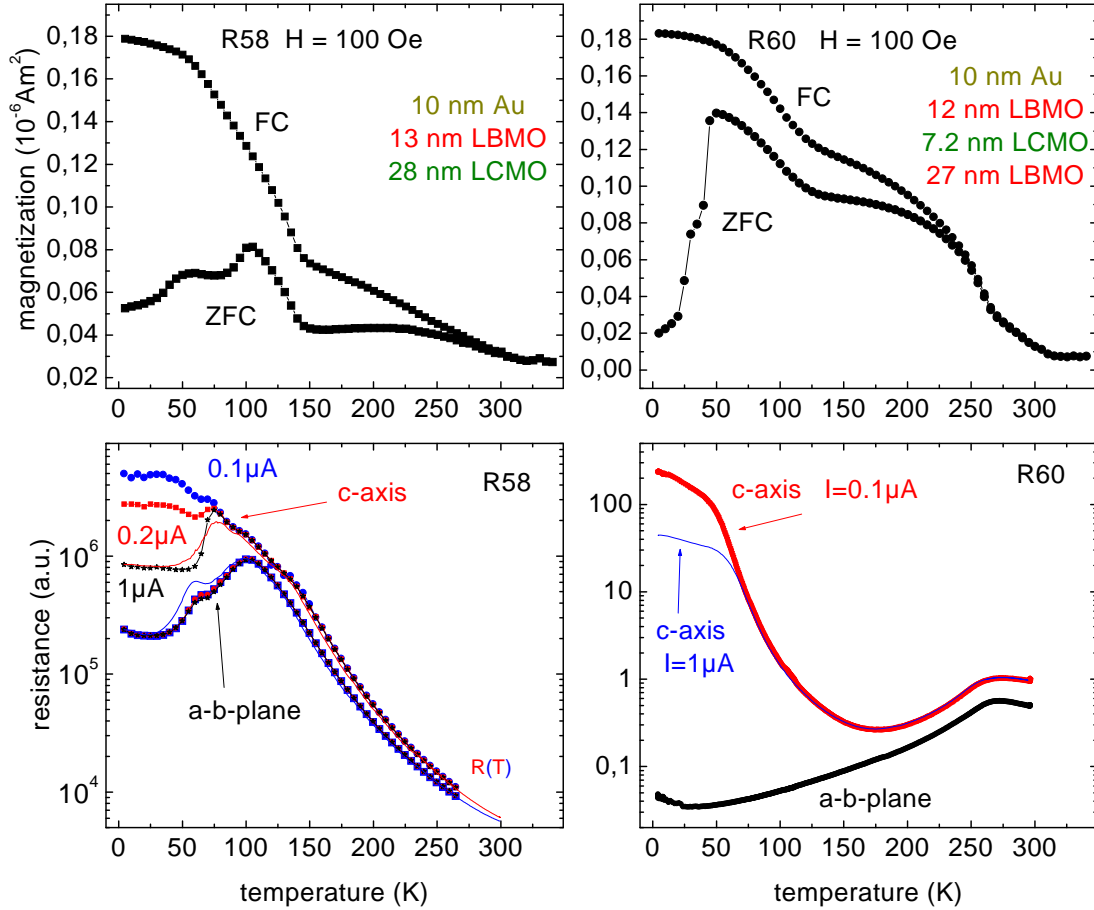


Abbildung 9.4: Vergleich der Magnetisierungsmessungen mit den Widerstandsmessungen. Die Widerstände sind so skaliert, dass a - b -Widerstand und c -Widerstand leicht zu vergleichen sind.

Der Vergleich der Magnetisierungsmessungen mit dem c -Achsen-Widerstand der Heterostrukturen zeigt, dass es sich bei der Widerstandsanomalie um einen intrinsischen Effekt der LCMO-Lage handelt, der knapp unterhalb der Curie-Temperatur der LCMO-Lage auftritt. Abbildung 9.4 zeigt den Vergleich der Magnetisierungsmessungen mit den Widerstandsmessungen an einer LBMO/LCMO/LBMO Heterostruktur und einer LBMO/LCMO-Bilage. Der obere Plot zeigt jeweils die Magnetisierungsmessung in einem äußeren Feld von 100 Oe ($\mu_0 H = 10 \text{ mT}$). Es ist sowohl die *Zero Field Cooled* (ZFC) als auch die *Field Cooled* (FC) Messung gezeigt. Die Curie-Temperatur für die 28 nm dicke LCMO-Lage beträgt ca. 150 K. Für die 7,2 nm dicke LCMO-Lage beträgt sie ca. 120 K. Dies ist mit den Magnetisierungsmessungen an einfachen LCMO-Filmen

vergleichbar (siehe Kap. 8.3, Abb. 8.4). Der untere Plot zeigt die Widerstandsmessungen für die Mesas (c -axis) und den Film (a - b -plane) für verschiedene Ströme. Die Messungen in a - b -Richtung verhalten sich alle ohmsch. Die Mesas sind unterhalb von ca. 80 K nicht ohmsch. Dies erkennt man daran, dass die Widerstandskurven, die mit einem Strom von $0,1 \mu\text{A}$ und $1 \mu\text{A}$ aufgenommen wurden, unterhalb dieser Temperatur auseinander laufen. Mit dem Begriff Widerstand ist hier das Verhältnis U/I gemeint. Der c -Achsen-Widerstand und der *in-plane*-Widerstand wurden so skaliert, dass sie leicht zu vergleichen sind. Der Vergleich mit den Magnetisierungsmessungen zeigt, dass das nicht ohmsche Verhalten knapp unterhalb der Curie Temperatur der verspannten LCMO-Lage auftritt. Dies wird auch durch den a - b -Widerstand der 28 nm LCMO/ 13 nm LBMO-Bilage gezeigt. Bei der Strukturierung der a - b -Brücke wurde neben der Goldlage auch die LBMO-Lage weggeätzt. Somit wurde nur der a - b -Widerstand der unteren LCMO-Lage vermessen. Diese hat ein Maximum bei ca. 100 K. Die Nicht-Linearität des c -Achsen-Widerstandes tritt knapp unterhalb dieser Temperatur auf. Sie setzt ein, wenn nahezu die vollständige Magnetisierung erreicht wird. Die Nichtlinearität ist also mit den magnetischen Eigenschaften der LCMO-Lage verbunden.

Der a - b -Widerstand der Trilage (R60) setzt sich aus einer Parallelschaltung von 2 LBMO- und einer LCMO-Lage zusammen. Da der Widerstand der LBMO-Lagen deutlich kleiner als der Widerstand der LCMO-Lage ist, fließt der Strom durch die beiden LBMO-Lagen. Der Einfluss der LCMO-Lage im a - b -Widerstand ist somit nicht zu erkennen.

9.3 Magnetoresistiver Effekt

Probe R59 ist eine LBMO/LCMO/LBMO Heterostruktur. Die Herstellungsparameter sind:

- 1) 550 Laserpulse $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$
- 2) 120 Laserpulse $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$
- 3) 225 Laserpulse $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$

Aus den RHEED-Oszillationen wurden folgende Lagendicken entnommen:

R59: 68,4 Monolagen LBMO / 15 Monolagen LCMO / 28,8 Monolagen LBMO.

Der Widerstand dieser Heterostruktur in Abhängigkeit des äußeren Magnetfelds bei verschiedenen Temperaturen ist in Abbildung 9.5 gezeigt. Man erkennt, dass der magnetoresistive Effekt bei 40 K am größten ist. Bei dieser Temperatur ist auch noch eine starke Hysterese zu erkennen. Für Temperaturen oberhalb von 60 K verschwindet die Hysterese. Im Inset der Abbildung 9.5 ist der magnetoresistive Effekt (normiert auf den Widerstand im Feld) der Probe aufgetragen. Das Maximum bei 40 K entsteht durch die verspannte LCMO-Lage. Das Maximum bei 200 K entsteht durch die beiden LBMO-Lagen. Es wurde die Normierung

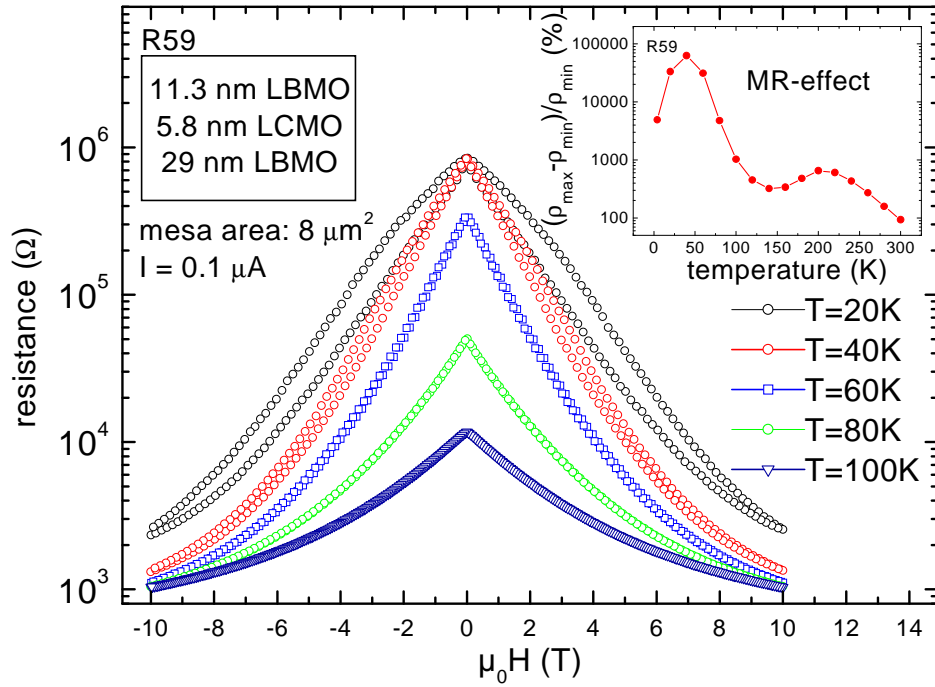


Abbildung 9.5: Magnetoresistiver Effekt einer LBMO/LCMO/LBMO Heterostruktur

$(\rho_{max} - \rho_{min})/\rho_{min}$ gewählt, um den Unterschied in der Größe des Effekts deutlicher darzustellen. In der Normierung $(\rho_{max} - \rho_{min})/\rho_{max}$ ergibt sich bei 40 K ein Effekt von 99,84%. Der Effekt durch die LBMO Lagen beträgt in dieser Normierung 86,7% bei 200 K.

9.4 Hysterese im Magnetowiderstand

Die Hysterese in den $R(H)$ -Messungen, die in Abbildung 9.5 zu erkennen ist, ist bei einer LBMO/LCMO-Bilage genauer untersucht worden. Dazu wurde das Magnetfeld auf verschiedene Werte gefahren und für einige Zeit konstant gehalten. Diese Messung ist in Abbildung 9.6 sowohl als Widerstand gegen Magnetfeld als auch als Widerstand gegen Zeit (Inset in der Mitte) aufgetragen. Das Magnetfeld wurde mit einer Rate von 1 T/min auf die im Inset angegebenen Werte gefahren. Man sieht, dass sich der Widerstand auch weit über der Koerzitivfeldstärke hysteretisch verhält. In der Auftragung des Widerstands gegen die Zeit erkennt man, dass der Widerstand bei konstanten Feldern von 2 T, 4 T und 8 T mit der Zeit abnimmt, während er nach Erreichen von $\mu_0 H = 0$ T mit der Zeit zunimmt. In einem äußeren Magnetfeld wird anscheinend eine „metallische“ Phase unterstützt, während im Nullfeld sich das System in eine „isolierende“ Phase begibt. Bis-

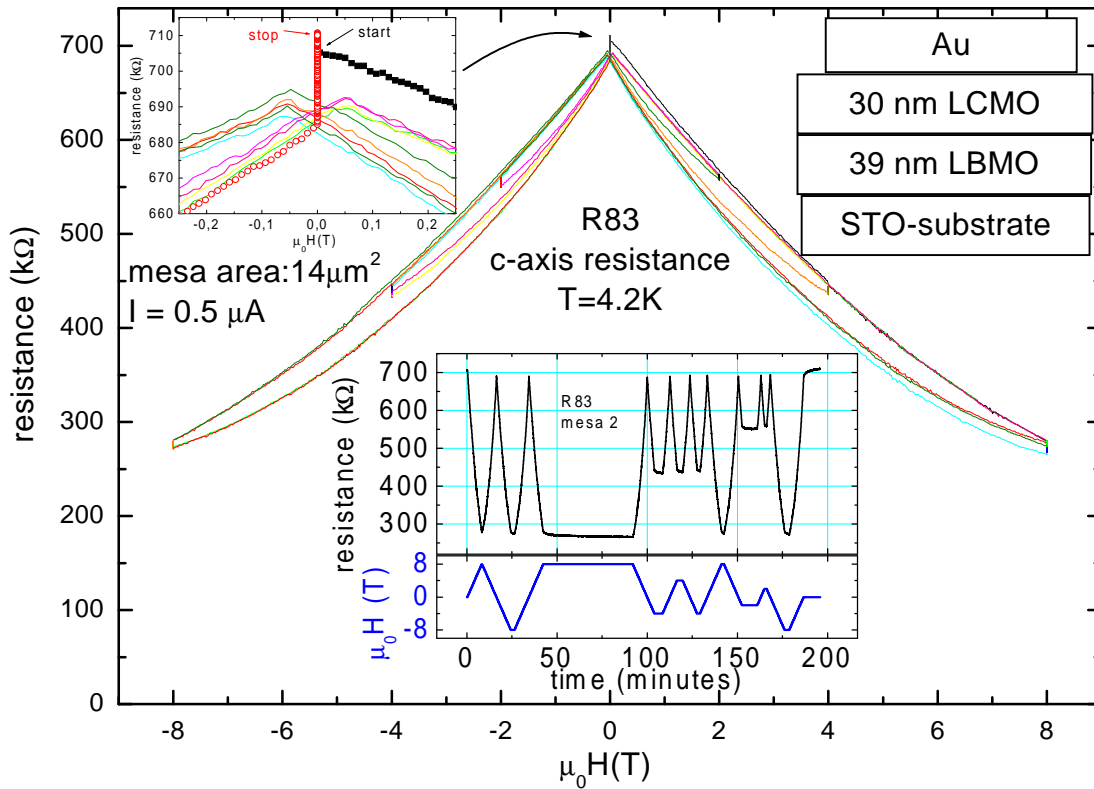


Abbildung 9.6: Hysterese im Magnetowiderstand einer LBMO/LCMO-Bilage. Es ist der Widerstand gegen das äußere Magnetfeld aufgetragen. Dabei wurde das Magnetfeld mit einer Rate von 1 T/min auf verschiedene Werte gefahren und wurde für einige Zeit auf den entsprechenden Wert gehalten (siehe Inset in der Mitte, dort ist der Widerstand und das äußere Feld gegen die Zeit aufgetragen).

was *et al.* fanden dieses Verhalten auch beim *in-plane*-Widerstand in verspannten LCMO-Filmen [91, 92]. Sie fanden ein exponentielles Verhalten der Form:

$$R(t) = R_0 - R_1 \exp(-(t/\tau)^\beta) \quad (9.1)$$

Ein Fit der Relaxation mit Formel (9.1) ist in Abbildung 9.7 gezeigt. Der kritische Exponent β beträgt 0,21 bzw. 0,27. Solch ein Verhalten wurde auch in den ladungsordnenden Systemen $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ gefunden [101, 103]. Uehara *et al.* stellten fest, dass sich die Magnetisierung der Probe ebenfalls wie $M(t) = M_0 - M_1 \exp(-(\tau/t)^\beta)$ verhält². Die genaue physikalische Bedeutung der Parameter β und τ ist aber noch nicht verstanden [92]. Eine Vermutung besteht darin, dass sich ferromagnetische Cluster in einer paramagnetischen Matrix bilden [101].

Die Relaxationszeit τ ist mit ca. 200 Minuten recht groß. Dies hat zur Folge, dass in Abbildung 9.6 der Widerstand im Nullfeld nach den $R(H)$ -Sweeps noch über

²für $t \rightarrow \infty$ geht die Magnetisierung gegen $M_0 - M_1$, der Widerstand geht gegen R_0 .

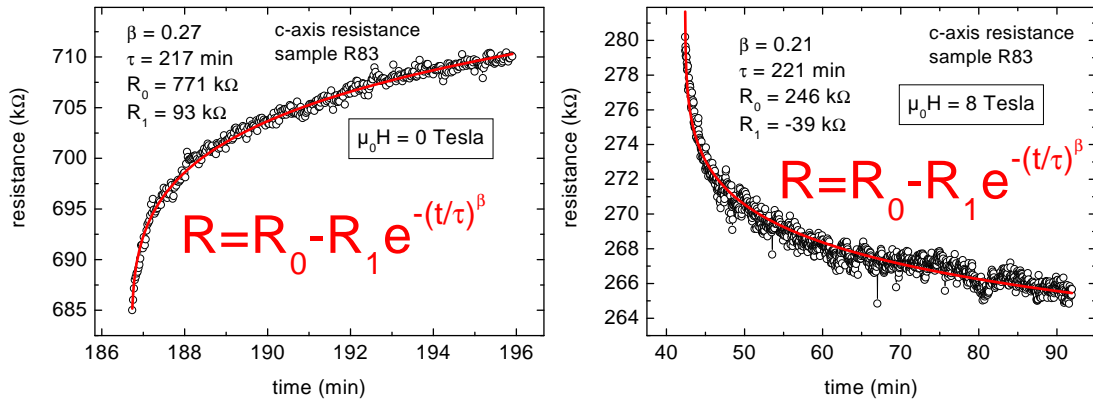


Abbildung 9.7: Relaxation des Widerstandes nach Erreichen von 0 Tesla (links) und 8 Tesla (rechts) (Ausschnitt aus Abb. 9.6).

den Startwert steigt (siehe Inset). Die Probe wurde im Nullfeld abgekühlt und die Messung wurde direkt gestartet. Am Anfang der Messung befand sich dann die Probe noch nicht im Gleichgewichtszustand. Aus Abbildung 9.7 entnimmt man, dass die Probe nach unendlich langer Zeit von 685 k Ω nach 771 k Ω relaxiert.

9.5 Stromabhängigkeit des magnetoresistiven Effekts

Probe R60 ist eine LBMO/LCMO/LBMO Heterostruktur. Die Herstellungsparameter sind:

- 1) 550 Laserpulse $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$
- 2) 160 Laserpulse $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$
- 3) 225 Laserpulse $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$

Aus den RHEED-Oszillationen wurden folgende Lagendicken entnommen:

R60: 75 Monolagen LBMO / 18,6 Monolagen LCMO / 28 Monolagen LBMO.

Der magnetoresistive Effekt der Probe R60 bei einer Temperatur von 5K und verschiedenen Strömen ist in Abbildung 9.8 gezeigt. In rot ist die Neukurve zu sehen. Der Widerstand nimmt von 270 k Ω auf 70 k Ω ab, nachdem ein Feld von 8 Tesla angelegt wurde. Bis auf die letzte Messung sind alle Kurven mit einer Sweeprate von 1 Tesla/min aufgenommen. Die letzte Messung (gelb) wurde mit einer Rate von 0,1 Tesla/min aufgenommen. Sie ist aber mit der schnellen Messung (schwarz) identisch, da 0,1 Tesla/min immer noch schnell ist verglichen mit der Relaxationszeit $\tau \approx 200$ min. Man erkennt, dass der magnetoresistive Effekt für kleine Ströme am größten ist (dies ist deutlicher in Abb. 9.9 zu erkennen).

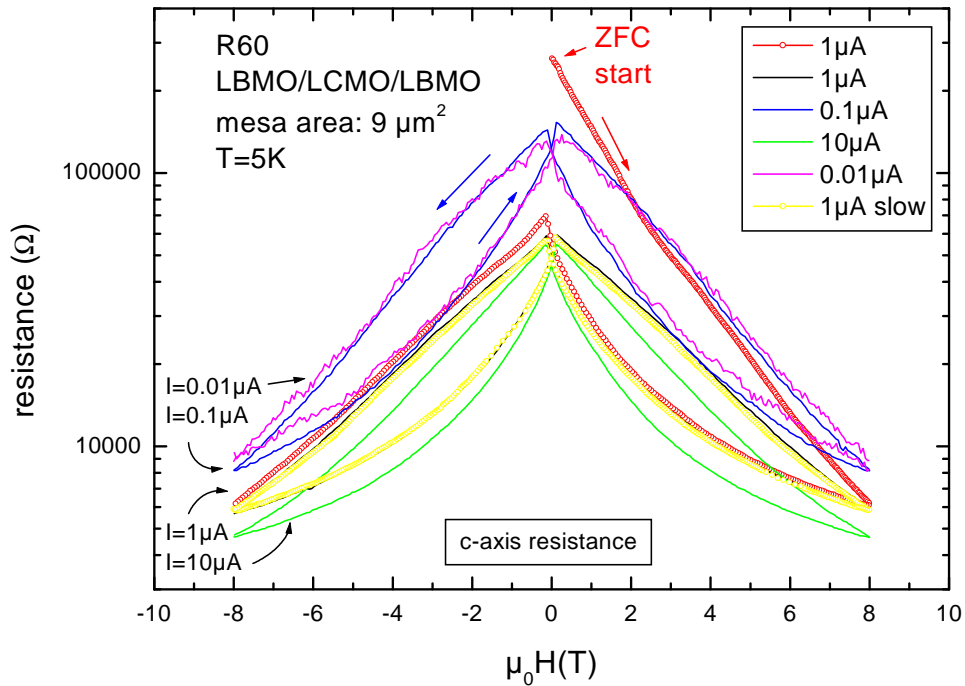


Abbildung 9.8: Magnetfeldabhängigkeit des Widerstands der Probe R60 bei 5K und verschiedenen Strömen.

Allerdings verhält sich die Probe für Ströme kleiner $0,1 \mu\text{A}$ ohmsch. Somit liegen die Kurven für $I = 0,1 \mu\text{A}$ und $I = 0,01 \mu\text{A}$ aufeinander.

Die $R(H)$ -Messungen der Probe bei verschiedenen Temperaturen mit unterschiedlichen Strömen ist in Abbildung 9.9 gezeigt. Der magnetoresistive Effekt ist für kleine Ströme ($I = 0,1 \mu\text{A}$) am größten. Noch kleinere Ströme führen zu keiner Vergrößerung des Effekts, da sich die Probe in diesem Strombereich ohmsch verhält. Die Messungen mit $I = 0,01 \mu\text{A}$ liegen immer auf der Messung mit $I = 0,1 \mu\text{A}$ und sind deshalb nicht gezeigt. Die $R(H)$ -Messungen zeigen bei tiefen Temperaturen eine stark ausgeprägte Hysterese, die mit steigender Temperatur schwächer wird. Ab ca. 60 K ist diese Hysterese nicht mehr zu sehen. Mit zunehmender Temperatur wird auch der Einfluss der Stromgröße auf den Widerstand geringer. Dies erkennt man daran, dass die $R(H)$ -Messkurven der unterschiedlichen Ströme dann aufeinander liegen. Deutlicher ist das Verschwinden der Nichtlinearität mit steigender Temperatur und steigendem Magnetfeld in Abbildung 9.10 zu erkennen.

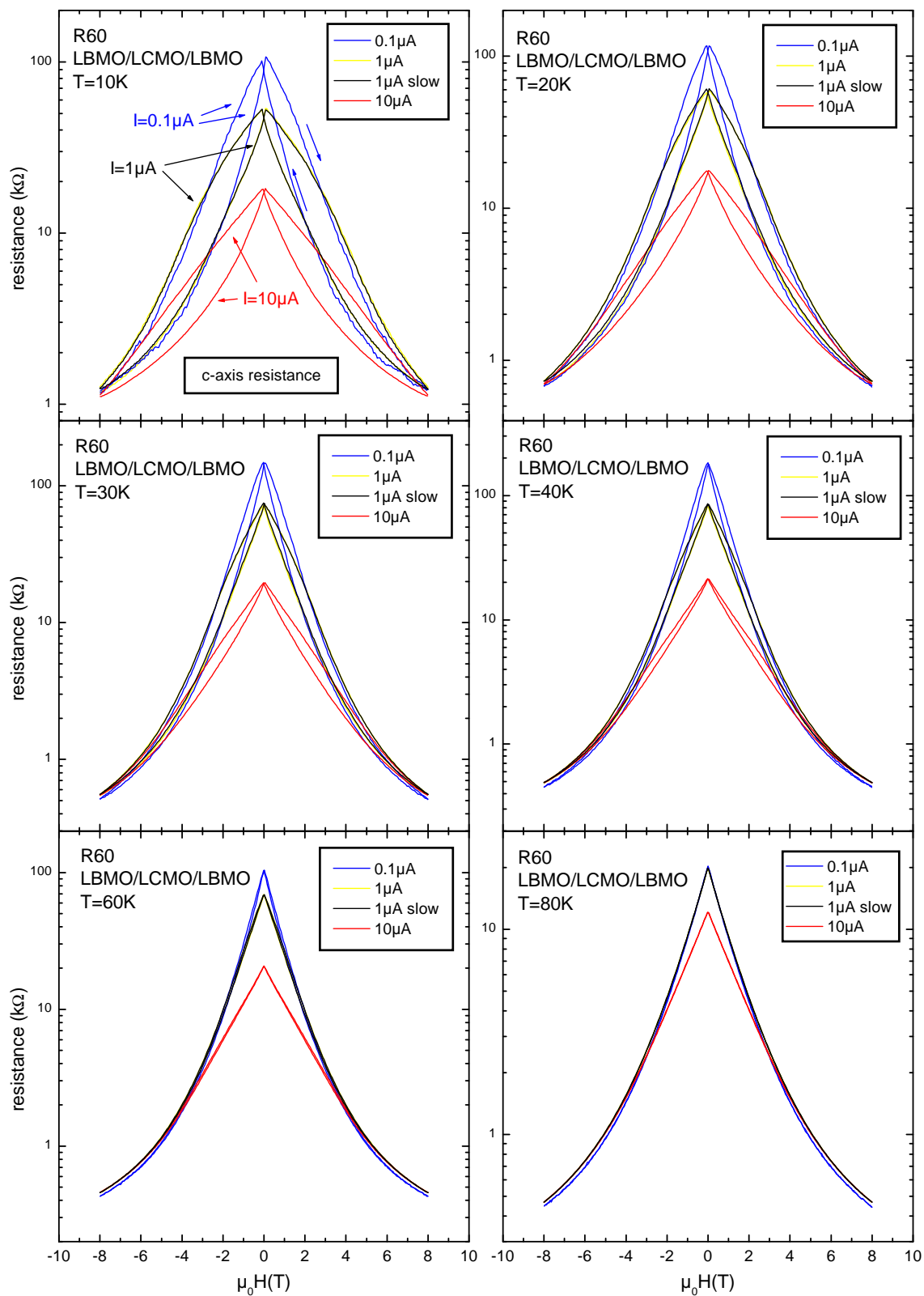


Abbildung 9.9: Magnetoresistiver Effekt bei verschiedenen Temperaturen mit unterschiedlichen Strömen.

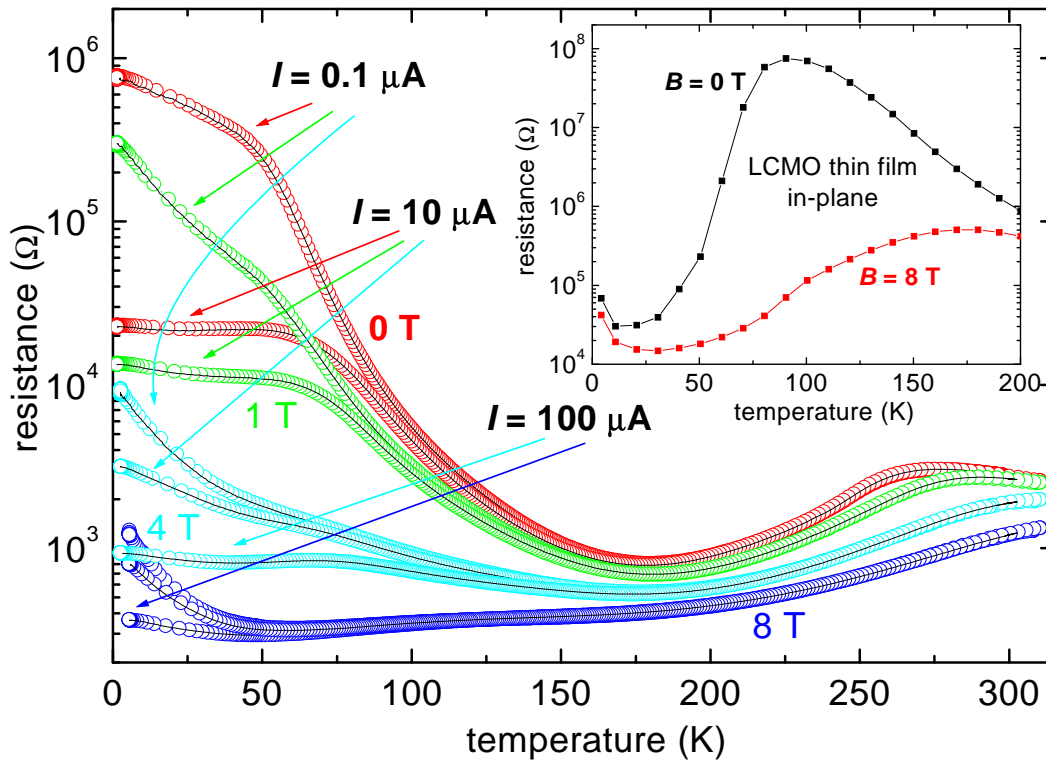


Abbildung 9.10: Widerstand gegen Temperatur einer LBMO/LCMO/LBMO Trilage (R60). Der Strom fließt senkrecht zur Filmebene. Die Messungen wurden bei verschiedenen äußeren Magnetfeldern und unterschiedlichen Strömen aufgenommen (offene Kreise = Messung während des Abkühlens, schwarze Linie = Messung während des Heizens). Der Inset zeigt den *in-plane*-Widerstand eines einfachen LCMO-Films.

Die Probe wurde im Nullfeld abgekühlt, und dabei wurde der Widerstand gemessen (offene Kreise geben den Widerstand während des Abkühlens wieder). Anschließend wurde der Widerstand im Nullfeld während des Heizens der Probe bis auf 300 K gemessen (schwarze Linie). Die Messwerte liegen im Nullfeld, aber auch bei den Messungen in einem äußeren Feld (hier: 1 T, 4 T und 8 T), nahezu perfekt aufeinander. Eine Hysterese, wie sie bei den $R(H)$ -Messungen zu sehen ist (Abb. 9.9, siehe auch [91, 92]), ist hier also nicht zu erkennen. Bei den ladungsordnenden Systemen $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ [93], $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ [34, 102] und $\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ [101] sieht man eine starke Hysterese im Widerstand bezüglich Abkühlen und Erwärmen. Aber diese Hysterese geht mit einer Hysterese der Gitterkonstanten einher [104]. Bei den dünnen Filmen wird diese Hysterese durch das Substrat unterbunden. Die Messungen in Abbildung 9.10 wurden mit verschiedenen Strömen durchgeführt. Bei hohen Temperaturen ($T > 150$ K) verhält sich die Probe ohmsch und die Messungen liegen aufeinander. Bei tiefen Temperaturen liefern die Messungen mit hohen Strömen einen kleineren Widerstand (mit Widerstand ist hier das Verhältnis U/I gemeint). Man erkennt, dass die

Temperatur, bei der die Messungen mit verschiedenen Strömen auseinander laufen, durch ein äußeres Magnetfeld nach unten verschoben wird. Es macht den Anschein, dass ein äußeres Magnetfeld die Nichtlinearität der Probe unterdrückt. Dabei muss man allerdings beachten, dass das entscheidende Kriterium für das Auftreten der Nichtlinearität nicht der Strom, sondern die angelegte Spannung ist. Da durch ein äußeres Magnetfeld der Widerstand der Probe geringer wird, verringert sich bei gleichem Strom auch die angelegte Spannung. Deshalb wurde bei 4 Tesla und 8 Tesla der Widerstand auch mit einem Strom von $100\text{ }\mu\text{A}$ gemessen. Wie man besonders deutlich bei der 4 Tesla Messung erkennt, verschiebt sich dadurch die Temperatur, bei der die Messungen auseinander laufen, nach oben. Um dies genauer zu untersuchen wurden Strom-Spannungs-Kennlinien mit

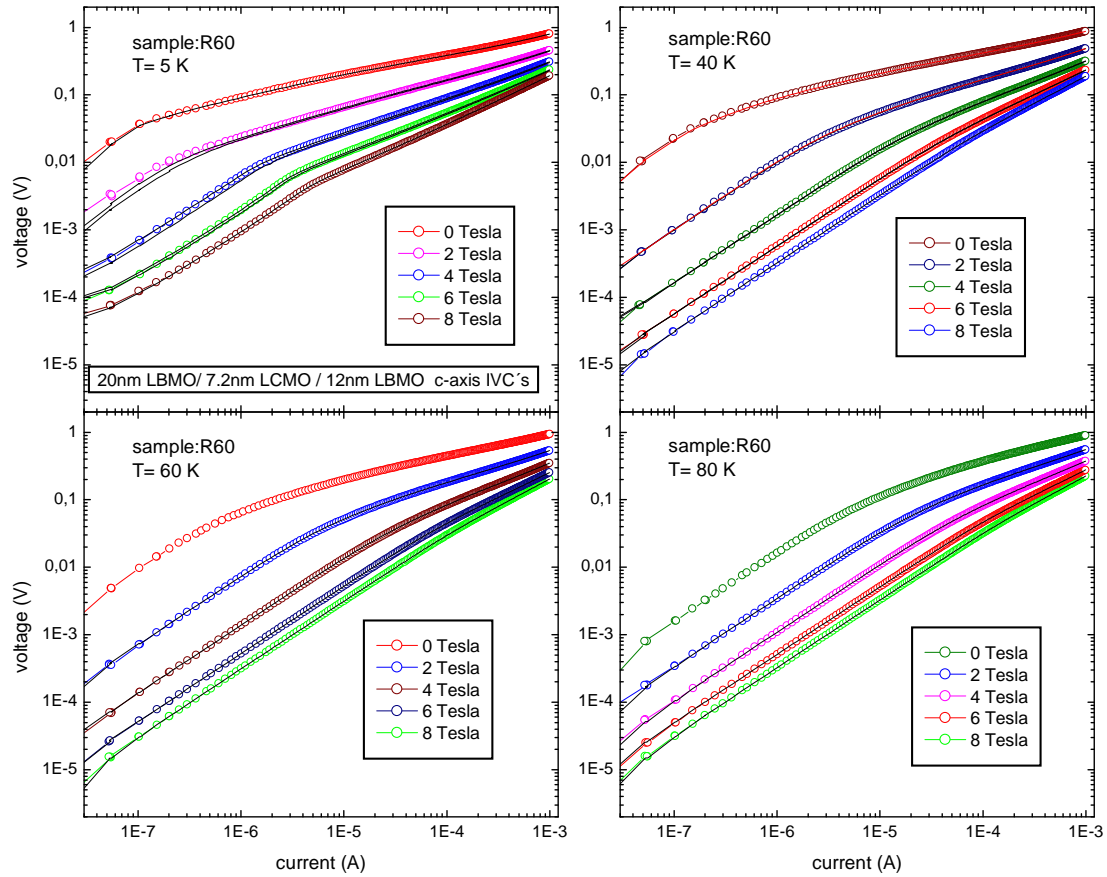


Abbildung 9.11: Strom-Spannungs-Kennlinien einer LBMO/LCMO/LBMO Heterostruktur (Probe R60). Die Kennlinien wurden bei verschiedenen Temperaturen und äußeren Magnetfeldern aufgenommen.

Strömen bis zu 1 mA bei verschiedenen Temperaturen und Magnetfeldern aufgenommen. Diese sind in Abbildung 9.11 zu sehen. Die Probe wurde jeweils im Nullfeld abgekühlt und auf die entsprechende Temperatur stabilisiert. Es wurden dann $U(I)$ -Kennlinien bei Feldern von 0, 2, 4, 6, 8, 6, 4, 2, 0, -2, -4, -6, -8 Tesla

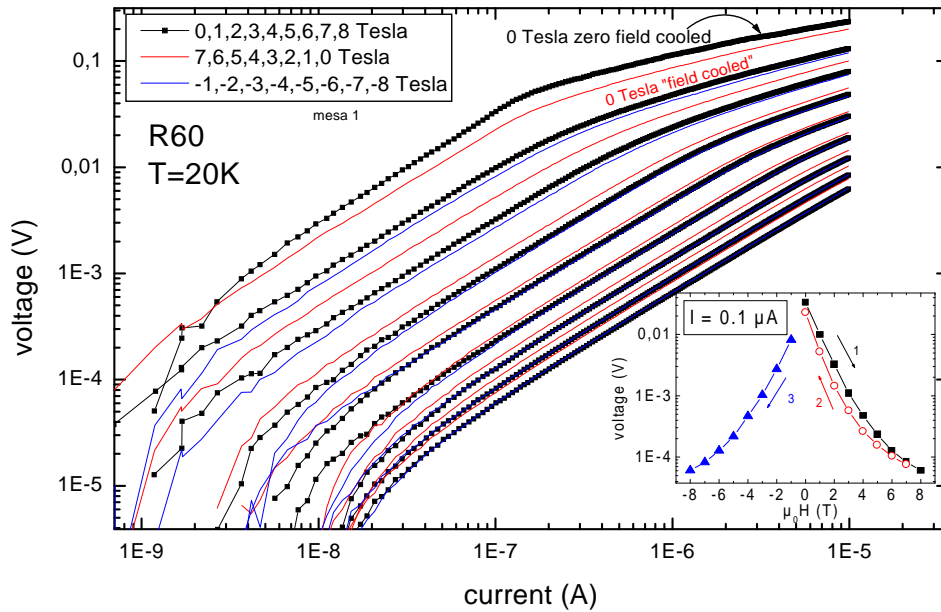


Abbildung 9.12: Strom-Spannungs-Kennlinien einer LBMO/LCMO/LBMO Heterostruktur (Probe R60). Die Kennlinien wurden bei verschiedenen äußeren Magnetfeldern aufgenommen. Im Inset ist zur Orientierung der Widerstand, der bei einem Strom von $0,1 \mu\text{A}$ abfällt, gegen die einzelnen Magnetfelder aufgetragen.

aufgenommen. Es wurde also eine komplette Magnetfeldschleife durchlaufen. Die offenen Kreise in Abbildung 9.11 geben die $U(I)$ -Kennlinien auf der Neukurve wieder. Die durchgezogenen Linien stellen die Kennlinien bei 6, 4, 2, 0, -2, -4, -6, -8 Tesla dar. Aus der Magnetfeldhysterese, wie sie in Abbildung 9.8 zu sehen ist, sollte man eigentlich erwarten, dass die $U(I)$ -Kennlinien von der magnetischen Vorgeschichte abhängen. Dies ist nicht der Fall. Dies liegt daran, dass die Proben durch einen Strom von 1 mA in den niederohmigen Zustand geschaltet werden (siehe Kap. 9.6). In Abbildung 9.11 erkennt man nun deutlich, dass ein äußeres Magnetfeld die Nichtlinearität unterdrückt. Besonders bei der 5 K Messung ist bei jedem Magnetfeld ein Knick in der doppelt logarithmischen $U(I)$ -Kennlinie zu sehen. Links von dem Knick verhält sich die Probe ohmsch (Steigung=1). Für größere Ströme bzw. Spannungen wird sie dann nichtohmsch (Steigung<1). Die Spannung, ab der die $U(I)$ -Kurve abknickt, wird durch ein Magnetfeld nach unten geschoben. Bei 5 K und 0 Tesla liegt diese Spannung bei ca. 50 mV. Bei 8 Tesla beträgt sie lediglich ca. 3 mV.

Die Abhängigkeit der $U(I)$ -Kennlinien von der magnetischen Vorgeschichte ist zu erkennen, wenn keine zu großen Ströme benutzt werden. Dies ist in Abbildung 9.12 gezeigt. Es wurde eine komplette Magnetfeldschleife durchlaufen und alle 1 Tesla wurde eine $U(I)$ -Kennlinie aufgenommen. Dabei wurde der Strom bis lediglich $10 \mu\text{A}$ gefahren. Die Kennlinien liegen dann nicht mehr aufeinander. Im

Inset der Abbildung 9.12 sind die Spannungen, die bei $0,1 \mu\text{A}$ abfallen gegen das äußere Magnetfeld aufgetragen. Die Hysteresis ist nicht so ausgeprägt wie bei den $R(H)$ -Messungen, da vor jeder Messung einer $U(I)$ -Kennlinie 30 Minuten gewartet wurde.

9.6 Widerstandsschalten durch hohe Ströme

Durch Anlegen eines hohen Stroms wird die Probe, ähnlich wie nach dem Anlegen eines hohen Magnetfeldes, in einen niederohmigen Zustand geschaltet. Um dies

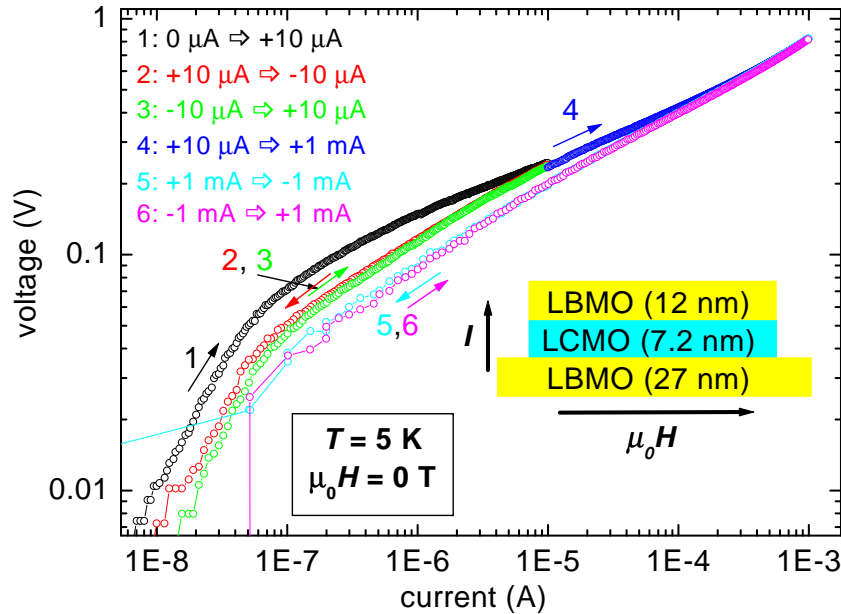


Abbildung 9.13: Strom-Spannungs-Kennlinien einer LBMO/LCMO/LBMO Heterostruktur (Probe R60). Die Probe wurde im Nullfeld abgekühlt. Es wurde dann langsam ein immer größer werdender Strom über die Probe geschickt.

zu zeigen wurde die Probe im Nullfeld abgekühlt, ohne dass ein Strom floss. Dann wurde langsam der Strom auf $10 \mu\text{A}$ erhöht. Die Spannungen, die beim Fahren des Stroms auf $-10 \mu\text{A}$ gemessen werden, liegen deutlich unterhalb der Spannungen auf der *Neukurve* (siehe Abb. 9.13). Der Widerstand beträgt bei $0,1 \mu\text{A}$ $700 \text{ k}\Omega$ auf der *Neukurve* und $500 \text{ k}\Omega$ nachdem eine Stromschleife durchlaufen wurde. Durch einen Strom von $10 \mu\text{A}$ hat sich der Widerstand also erniedrigt. Durch einen noch höheren Strom von 1 mA lässt sich der Widerstand noch weiter herab setzen. Die Ursache für dieses Verhalten ist unklar. Möglicherweise wird durch den hohen Strom die magnetische Ordnung in der LCMO-Lage verändert. Für diese Vermutung spricht die Feststellung, dass der Widerstand, der durch einen

hohen Strom erreicht wird, dem Widerstand entspricht, den man durch Anlegen eines hohen Magnetfeldes erreicht. Eine andere Erklärung wäre, dass durch die hohen Ströme ein ferromagnetisch-metallischer Strompfad in einer ansonsten isolierenden Matrix entsteht.

In dem Ladungs/Orbital-ordnenden System $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ wird die Ladungsordnung durch Einstrahlung von Röntgenstrahlung zerstört [105]. Das System geht dann von einem isolierenden Verhalten in ein metallisches Verhalten über. Möglicherweise wird durch einen hohen Strom bei den LCMO-Filmen ebenfalls eine Ladungsordnung zerstört. Dies würde sowohl das Stromschalten als auch die nicht-ohmschen Strom-Spannungs-Kennlinien erklären.

Asamitsu *et al.* fanden an $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ ein Schalten des Widerstandes durch Anlegen von großen Spannungen [93]. An einem Kristall der Größe $4 \times 1 \times 0,6 \text{ mm}^3$ legten sie Spannungen bis 1000 V an. Ab 700 V ging der Widerstand dann um drei Größenordnungen nach unten. Beim Zurückfahren der Spannung blieb der niederohmige Zustand erhalten. Dieser niederohmige Zustand wird auch durch Anlegen eines großen Magnetfeldes erzielt. Der Grundzustand von $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ ist ein ladungsordnender antiferromagnetischer Isolator [106]. Die Ähnlichkeit der Transporteigenschaften von verspannten $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ Filmen zu $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ ist ein Hinweis darauf, dass der Grundzustand bei den Filmen ebenfalls ein ladungsordnender antiferromagnetischer Isolator ist.

9.7 Tunnelmagnetowiderstand in Manganat-Heterostrukturen

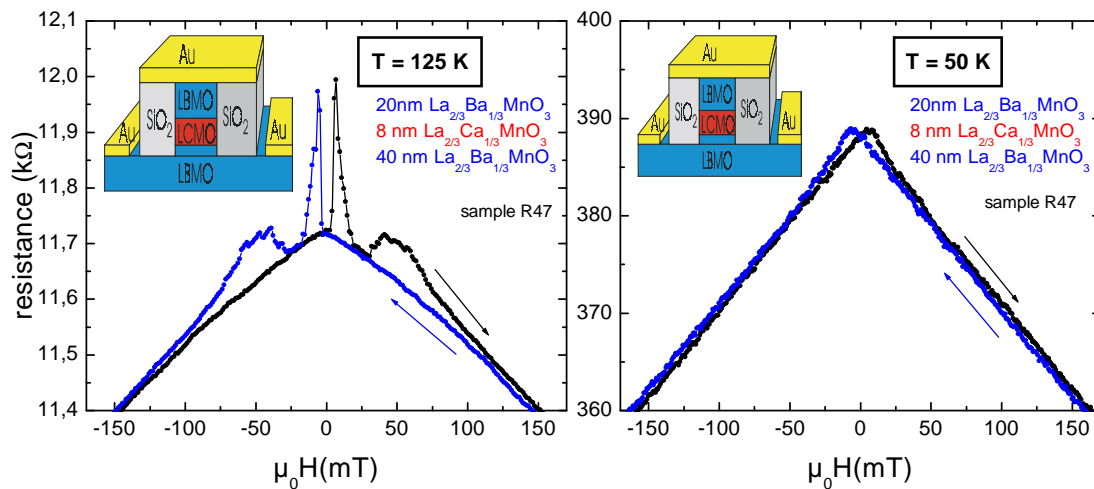


Abbildung 9.14: TMR-Effekt in Manganat-Heterostrukturen.

Abbildung 9.14 zeigt den magnetoresistiven Effekt einer Heterostruktur bei kleinen Magnetfeldern. Bei einer Temperatur von 125 K ist die verspannte LCMO-Lage ein paramagnetischer Isolator. Die beiden LBMO-Lagen sind bei dieser Temperatur ferromagnetisch. Die Heterostruktur entspricht bei dieser Temperatur also zwei Ferromagneten, die durch einen Isolator getrennt sind. Solche Kontakte werden als TMR-Kontakte bezeichnet (TMR = Tunnel-Magneto-Resistance) [108, 109, 110]. Die Elektronen tunneln dann durch den Isolator. Unter der Annahme, dass die Spinpolarisation der Elektronen erhalten bleibt, ergeben sich in Abhängigkeit der Magnetisierungsrichtung der beiden LBMO-Lagen unterschiedliche Widerstände. Dies wird im Jullière-Modell beschrieben [107]. Wenn die Magnetisierungsrichtungen der beiden LBMO-Lagen gleich sind, ergibt sich in diesem Modell ein niedriger Widerstand. Wenn die Magnetisierungsrichtungen antiparallel stehen ergibt sich ein hoher Widerstand. Bei der Messung des *c*-Achsen-Widerstandes in Abhängigkeit des äußeren Magnetfeldes erhält man bei hohen Magnetfeldern ($\mu_0 H > 100 \text{ mT}$) eine parallele Ausrichtung und einen kleinen Widerstand. In der Nähe der Koerzitivfeldstärke klappt erst die Magnetisierung der einen LBMO-Lage um und bei etwas höheren Feldern die der anderen Lage. Bei einem Feld von 7 mT stehen diese antiparallel und der Widerstand ist groß. Der TMR Effekt beträgt bei dieser Temperatur ca. 3%. Dies ist ein relativ kleiner Effekt, aber mit 8 nm ist der Isolator hier auch relativ dick. Normalerweise wird der TMR-Effekt mit fallender Temperatur größer. Dies ist hier nicht der Fall. Bei 50 K ist kein TMR-Effekt mehr zu sehen (Abb. 9.14 (*rechts*)). Bei dieser Temperatur befindet sich die LCMO-Lage in einem ferromagnetischen Zustand³. Damit sind die beiden LBMO Lagen magnetisch gekoppelt und können sich nicht mehr antiparallel einstellen.

Bei dem System LBMO/LCMO/LBMO handelt es sich natürlich nicht um einen perfekten TMR-Kontakt, da LCMO als mittlere Lage keinen reinen Isolator darstellt. In TMR-Kontakten aus $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ / NdGaO_3 / $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ auf NdGaO_3 Substraten wurde ein TMR-Effekt von 80 % bei 77 K gemessen [111]. Dieses System zeichnet sich gerade dadurch aus, dass keine Verspannungen auftreten, die die Curie-Temperatur oder die Sättigungsmagnetisierung reduzieren.

³Die Sättigungsmagnetisierung entspricht bei den verspannten LCMO-Filmen zwar nicht der nominell erwarteten, es tritt aber doch eine Art ferromagnetischer Ordnung auf (siehe Kap. 8.3).

Kapitel 10

Diskussion der Widerstandsmessungen

Fang *et al.* untersuchten die tetragonale Verspannung in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ mittels *first-principles* Bandstrukturrechnungen [39] (siehe Kap. 2.7). Sie fanden, dass bei einer Dotierung von $x=0,33$ sich für $c/a > 0,97$ ein ferromagnetischer Grundzustand ausbildet. Für $c/a < 0,97$ geht das System in einen Typ-A Antiferromagneten über (siehe Abb. 2.10). In den verspannten LCMO-Filmen auf STO beträgt das c/a -Verhältnis 0,98. Auch wenn die Zahlenwerte nicht genau übereinstimmen, so sind die LCMO-Filme doch eher dem antiferromagnetischen Grundzustand zuzurechnen. Dies würde auch die reduzierte Sättigungsmagnetisierung von $2,2 \mu_B$

(statt $3,67$ für unverspanntes LCMO) erklären. Mit einem c/a -Verhältnis von $0,98$ befindet sich der verspannte LCMO-Film gerade auf der Grenze zwischen Ferro- und Antiferromagnet. Fang *et al.* schließen aus ihren Bandstrukturrechnungen, dass der elektrische Transport in a - b -Richtung metallisch und in c -Richtung isolierend sein sollte. Dies wird durch die Widerstandsanisotropiemessungen an den verspannten LCMO-Filmen bestätigt (siehe Kap. 8.5). Während unterhalb 100 K der *in-plane*-Widerstand mit fallender Temperatur sinkt, steigt der c -Achsen-Widerstand. Außerdem zeigt der c -Achsen-Widerstand nicht-lineare Strom-Spannungs-Kennlinien, die oberhalb eines bestimmten Stromwertes sich wie $V \propto I^{0,2}$ verhalten.

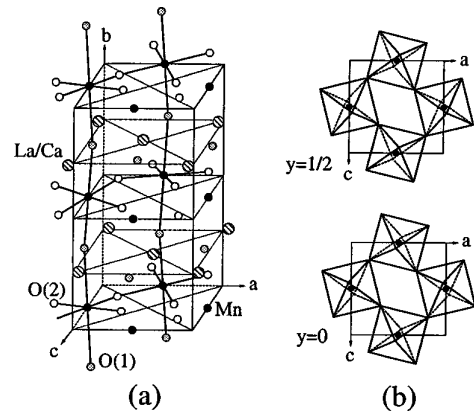


Abbildung 10.1: a: Orthorhombische Struktur von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. b: Darstellung der MnO_6 -Verkippung (aus [113]).

Für $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ auf NGO-Substraten ergibt sich ein c/a -Verhältnis von ca. 1,03. Nach dem Phasendiagramm (Abb. 2.10) sollte sich ein ferromagnetischer Grundzustand bilden. Für größere c/a -Verhältnisse wird ein Typ-C Antiferromagnet (*chain-type antiferromagnet*) erwartet. In beiden Fällen sollte ein metallisches Transportverhalten entlang der c -Achse vorliegen. In den Messungen an den LBMO-Filmen auf NGO wurde aber ein isolierendes Verhalten festgestellt (siehe Kap. 8.6). Es werden auch nicht-lineare Strom-Spannungs-Kennlinien gemessen, aber deren Verhalten fällt mit $V \propto I^{0,6}$ deutlich schwächer aus als bei den LCMO-Filmen auf STO ($V \propto I^{0,2}$). Zu beachten ist, dass auch für $c/a > 1$ unter Umständen ein Typ-A Antiferromagnet gefunden wird. So besitzt nach Fang *et al.* $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{MnO}_3$ für $c/a = 1,01$ diese magnetische Struktur (Punkt A1 in Abb. 2.10 und 2.11). Die LBMO-Filme auf NGO konnten nicht in einer Heterostruktur vermessen werden, da kein Material vorhanden ist, das niederohmiger als LBMO ist und epitaktisch auf NGO aufwächst.

Fang *et al.* wählten $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ als Untersuchungsobjekt, weil hier eine Verkipfung der MnO_6 -Oktaeder kaum eine Rolle spielt (siehe auch Kap. 2.5 Abb. 2.8). Sie sahen dies als Vorteil ihrer Rechnungen, weil dann Komplikationen wie Ladungsordnung keine Rolle spielen. In $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ist die Verkipfung der MnO_6 -Oktaeder von Bedeutung [113] (siehe Abb. 10.1). Huang *et al.* untersuchten polykristallines $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ mittels Neutronenstreuung und fanden folgende Werte [113]:

	Abstände und Winkel der MnO_6 -Oktaeder in polykristallinen $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$			
	Mn-O(1)-Mn -Winkel (°)	Mn-O(2)-Mn -Winkel (°)	Mn-O(1)-Mn -Abstand (Å)	Mn-O(2)-Mn -Abstand (Å)
$T = 4 \text{ K}$	159,5	160,8	1,958	1,962 + 1,955
$T = 400 \text{ K}$	159,9	161,0	1,963	1,963 + 1,964

Die Sauerstoffionen in der Manganebene werden als O(2), die in der La/Ca-Ebene als O(1) bezeichnet (siehe Abb. 10.1).

Zandbergen *et al.* [112] untersuchten 6 nm dicke $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{MnO}_3$ Filme, die auf STO-Substraten mittels Sputtertechnik aufgewachsen wurden. Sie analysierten die Struktur dieser Filme mittels HREM¹. Sie fanden eine Jahn-Teller-artige Verzerrung der MnO_6 -Oktaeder. In dieser Veröffentlichung ist keine Temperatur angegeben, bei der die HREM-Untersuchung durchgeführt wurde. Es ist wohl davon auszugehen, dass es sich um eine Messung bei Raumtemperatur handelt. Für die Mangan-Sauerstoff-Abstände und Winkel fanden sie folgende Werte:

¹HREM = High Resolution (Transmission) Electron Microscopy

Abstände und Winkel der MnO ₆ -Oktaeder in La _{0,73} Ca _{0,27} MnO ₃ auf SrTiO ₃		
Mn-O(1)-Mn -Winkel (°)	Mn-O(1)-Mn -Abstand (Å)	Mn-O(2)-Mn -Abstand (Å)
158,8	1,93	2,09 + 1,85

Hier sind mit O(2) die Ionen in der Mn-O-Ebene parallel zur Filmoberfläche gemeint. Die O(1)-Ionen verbinden die Manganionen senkrecht zur Filmoberfläche. In der Filmebene ergeben sich verzerrte MnO₆-Oktaeder mit einer langen Achse von 2,09 Å. Dies sollte zu einer orbitalen Ordnung führen, da die e_g -Elektronen Jahn-Teller-Energie gewinnen, wenn sie sich entlang der langen MnO₆-Achse anordnen.

In den Ladungs/Orbital-ordnenden Systemen wie Pr_{0,7}Ca_{0,3}MnO₃ wurden Messungen durchgeführt, deren Ergebnisse denen der verspannten Manganatfilme ähnlich sind. So ist die starke Widerstandsabnahme nach Anlegen eines großen Magnetfeldes auch in den Systemen Pr_{0,7}Ca_{0,3}MnO₃ und Nd_{1/2}Sr_{1/2}MnO₃ zu finden [94, 95]. Durch ein hohes Magnetfeld wird die Orbitalordnung zerstört. Dies führt zu einer Herabsetzung des Widerstands. Bei den verspannten LCMO-Filmen wird die Probe durch einen hohen Strom in einen niederohmigen Zustand geschaltet. Dies ist vergleichbar zum Widerstand in Pr_{0,7}Ca_{0,3}MnO₃, der durch ein hohes elektrisches Feld in einen niederohmigen Zustand geschaltet wird [93]. Möglicherweise wird durch den hohen Strom ebenfalls eine Orbitalordnung zerstört.

Auch ist die zeitliche Relaxation des Widerstands, die in den verspannten Manganatfilmen gefunden wurde (siehe Kap. 9.4), dem Relaxationsverhalten in den ladungs-ordnenden Systemen La_{0,5}Ca_{0,5}MnO₃ und La_{5/8-y}Pr_yCa_{3/8}MnO₃ [101, 103] sehr ähnlich. Um dieses Verhalten zu erklären, wird angenommen, dass ferromagnetische Cluster in einer isolierenden Matrix vorhanden sind. Dabei bildet sich jeweils ein lokales Minimum für den ferro- und antiferromagnetischen Zustand (siehe Abb. 10.2). Im Nullfeld ist der antiferromagnetische Zustand energetisch niedriger. Wenn nun sich die Probe in

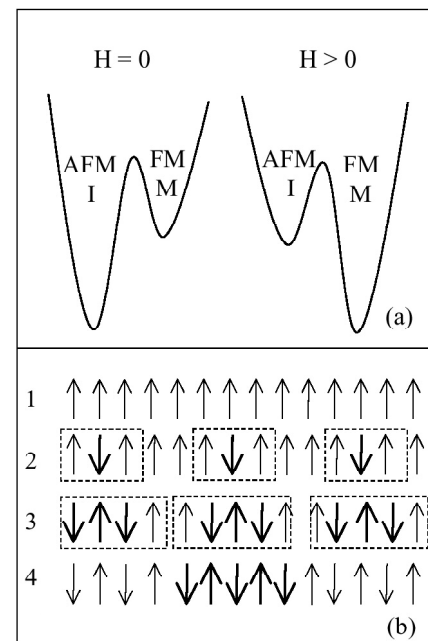


Abbildung 10.2: (a): Modellvorstellung zur Konkurrenz zwischen ferro- und antiferromagnetischem Grundzustand. (b): Umklappen der Spins vom ferro- in den antiferromagnetischen Zustand (aus [101]).

einem äußeren Magnetfeld befindet, so wird sie ferromagnetisch geordnet sein. Wenn das Feld abgeschaltet wird, so stellt die Probe sich nicht instantan in den antiferromagnetischen Zustand ein, da sie die Barriere U zwischen den beiden Zuständen überwinden muss. Dies führt zu einer Relaxation mit der Relaxationszeit $\tau \propto \exp(-U/k_B T)$ [101]. Das Umklappen der Spins ist in Abbildung 10.2 (b) dargestellt. Die ersten Spins können recht schnell umklappen, da sie dann zu beiden Seiten einen antiferromagnetischen Partner haben. Im dritten Schritt müssen aber schon ganze Domänen umklappen, um eine perfekte antiferromagnetische Ordnung zu erreichen. Dies dauert dann ungleich länger als das anfängliche Umklappen einzelner Spins. Bibes *et al.* fanden durch NMR²-Experimente an $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ Filmen auf STO-Substraten Hinweise, dass sich im Film Phasen befinden, die ferromagnetisch metallisch, nichtmetallisch und nicht-ferromagnetisch-isolierend sind [37]. Diese Phasenseparation wird auch in Materialien wie $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ [34, 35] gefunden.

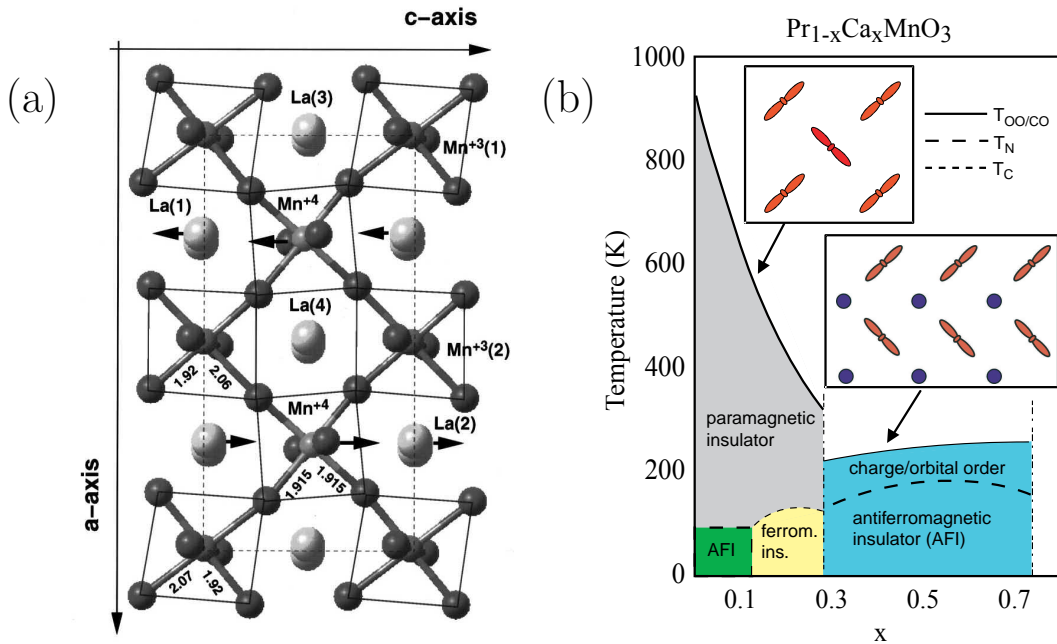


Abbildung 10.3: (a): Struktur von $\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ (aus [104]). (b): Phasendiagramm von $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (aus [114]). $T_{\text{OO/CO}}$ = Übergangstemperatur zur Ladungs-/Orbital-Ordnung (orbital order / charge order), T_N = Néel-Temperatur, T_C = Curie-Temperatur.

Neben den Widerstandsmessungen zeigen die verspannten $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ Filme auch Ähnlichkeiten in der Struktur zu den Ladungs-/Orbital-ordnenden Systemen $\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ und $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Radaelli *et al.* fanden mittels Synchrotron- und Neutronenstreuung in $\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ die Struktur, die in Abbildung 10.3-

²NMR = Nuclear Magnetic Resonance

(a) gezeigt ist. Die Mangan-Sauerstoff-Abstände entsprechen in etwa den Werten, die Zandbergen *et al.* bei LCMO-Filmen auf STO-Substraten gefunden hat. So beträgt der Mangan-Sauerstoff-Abstand bei $\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ 2,07 Å und 1,92 Å und bei den verspannten $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ Filmen 2,09 Å und 1,85 Å. In verspanntem $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ kann die in Abbildung 10.3-(a) gezeigte Struktur so nicht vorliegen, da das $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ -Verhältnis nicht übereinstimmt. Aber das Verhältnis von $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ muss nicht immer einen festen Wert haben, um eine bestimmte Orbitalstruktur hervorzurufen. In $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ wird für $x < 0,3$ ein Typ-A Antiferromagnet gefunden [114]. Auch für $x = 0,25$ lässt sich die orbitale Ordnung nicht von der in undotiertem PrMnO_3 unterscheiden [114]. Für $0,3 < x < 0,7$ ergibt sich ein CE-Typ Antiferromagnet wie in Abbildung 10.3-(b) gezeigt. Kooperative Jahn-Teller-Verzerrungen der MnO_6 -Oktaeder führen zu einer $(3x^2-r^2)$ - $(3y^2-r^2)$ Anordnung der e_g -Elektronen. Für das Auftreten der CE-Struktur auch bei Dotierungen von $x \neq 0,5$ gibt es zwei Erklärungsansätze. Bei einer Erklärung wird angenommen, dass sich die überschüssigen Elektronen teilweise im $3z^2-r^2$ -Orbital eines nominell Mn^{4+} -Ion befinden [115, 116]. Der andere Ansatz besteht darin, dass angenommen wird, dass sich kleine Mn^{3+} reiche Regionen ausbilden. Hill *et al.* schließen aus ihren Messungen mit resonanter Röntgenstreuung an $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ auf eine Kohärenzlänge von ca. 6 nm für Orbital-geordnete Regionen für ihre Probe mit einer Dotierung von $x = 0,3$. Bei einer Dotierung von $x = 0,4$ beträgt diese Kohärenzlänge ca. 17 nm. Dies ist ebenfalls ein Hinweis auf eine Phasenseparation in dieser Materialklasse.

Die Widerstandsanisotropie in verspannten LCMO-Filmen lässt sich also im wesentlichen auf die tetragonale Verspannung zurück führen. Die anderen physikalischen Eigenschaften, wie Hysterese im Magnetowiderstand, Stromschalten und zeitliche Relaxation sind im wesentlichen Folge der Orbital-/Ladungs-Ordnung, die durch die tetragonale Verspannung entsteht.

Kapitel 11

Zusammenfassung

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit war das Studium des Zusammenhangs von biaxialen Verspannungen und elektrischen Transporteigenschaften in dotierten Manganaten. Die Verspannungen wurde in den Systemen $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LBMO) und $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO) eingebracht, indem sie epitaktisch auf Substraten mit unterschiedlichen Gitterkonstanten aufgewachsen wurden. Voraussetzung für das Studium von Verspannungen war die detaillierte Charakterisierung der Filme und Heterostrukturen aus LBMO und LCMO, die auf den Substraten aus SrTiO_3 und NdGaO_3 gewachsen wurden. Mittels des Hochdruck-RHEED Systems konnte auch unter Prozessdrücken von 200 mTorr (26 Pa) das Wachstum der oxidischen Filme beobachtet werden. Die RHEED-Oszillationen, die während des Wachstums aufgenommen wurden, zeigen, dass diese Materialien in einem Lage-für-Lage-Modus wachsen. Dies führt zu glatten Grenzflächen, wie durch die AFM-Messungen bestätigt wird. Durch Abzählen der RHEED-Oszillationen ist es möglich, die Dicken der einzelnen Lagen zu bestimmen. Die Bestimmung der Lagendicken ist auch über die Röntgenreflektivität und TEM möglich. Die Ergebnisse dieser drei Methoden stimmen gut überein. RHEED besitzt dabei den Vorteil, dass man schon während des Herstellungsprozesses Auskünfte über Lagendicke und Grenzflächenrauigkeiten erhält. Denn zwischen Oberflächenstruktur und RHEED-Bild besteht eine strenge Korrelation, die durch die AFM-Aufnahmen bestätigt wird.

Weitere Röntgenuntersuchungen zeigten, dass die Filme epitaktisch aufwachsen und die lateralen Gitterkonstanten des Substrats übernehmen. Dies führt zu Verspannungen, die sich auch auf den elektrischen Transport auswirken. Diese Verspannungen sind in der Literatur schon reichlich beschrieben, dabei wurde allerdings ausschließlich das elektrische Transportverhalten in der Filmebene untersucht, weil bei einer Filmdicke von typischerweise 10 bis 100 nm der Widerstand in Richtung der Filmmormalen nur schwer zugänglich ist. Um den Widerstand

der Filme, die in dieser Arbeit untersucht wurden, in c -Achsen-Richtung zu messen, wurden so genannte Mesa-Strukturen mit einer Fläche von 1 bis $10\ \mu\text{m}^2$ mittels Photolithographie und Ionenstrahlätzen erzeugt. Ein Vorteil des PLD-Systems mit angeschlossener Metallisierung besteht darin, dass der Goldfilm, der zur elektrischen Kontaktierung benötigt wird, *in situ*, d.h. ohne Brechung des Vakuums, aufgebracht werden kann. Dies erzeugt sehr geringe Kontaktwiderstände. Bei einer Filmdicke von 100 nm und einer Mesa-Fläche von einigen μm^2 führt das ungünstige Aspektverhältnis zu einer inhomogenen Stromverteilung durch die Struktur, wenn der Film nur aus einem Material besteht. Es konnte gezeigt werden dass bei einer LBMO/LCMO/LBMO Heterostruktur auf STO-Substrat die LBMO-Lagen einen um mehrere Größenordnungen geringeren Widerstand als die LCMO-Lage besitzen. Dies führt dazu, dass der Strom homogen durch die LCMO-Lage fließt und dass die gemessene Spannung nahezu vollständig an der LCMO-Lage abfällt. Durch Messungen an Heterostrukturen mit unterschiedlich dicken LCMO-Lagen konnte gezeigt werden, dass es sich bei den gemessenen Effekten um einen intrinsischen Effekt der verspannten LCMO-Lage handelt. Fang *et al.* untersuchten die tetragonale Verspannung in dotierten Manganaten mittels *first-principles* Bandstrukturechnungen [39]. Sie fanden, dass sich bei einem Auseinanderziehen der Manganat-Einheitszelle in a - b -Richtung eine Anisotropie im elektrischen Transportverhalten ergibt. Ihre Berechnungen zeigten, dass der Transport in a - b -Richtung metallisch und in c -Richtung isolierend sein sollte. Dies konnte durch die Messungen an den Heterostrukturen bestätigt werden. Während der *in-plane*-Widerstand unterhalb der Curie Temperatur, die durch die Verspannung stark reduziert ist, mit sinkender Temperatur abnimmt, steigt der c -Achsen-Widerstand mit fallender Temperatur. Weiterhin verhält sich der *in-plane*-Widerstand ohmsch, während die Strom-Spannungs-Kennlinie des c -Achsen-Widerstands der verspannten LCMO-Filme sich bei größeren Strömen wie $V \propto I^{0.2}$ verhält. Die Anisotropie entsteht dadurch, dass durch die Verspannung die Sauerstoffionen in einem MnO_6 -Oktaeder in c -Richtung näher an das Manganion gebracht werden. Durch die Coulomb-Abstoßung befinden sich die e_g -Elektronen der Manganionen dann in den $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen, die $d_{3z^2-r^2}$ -Orbitale bleiben leer. Dies führt zu einem metallischen Transport in a - b -Richtung und zu einem isolierenden Verhalten in c -Richtung.

Durch die Verzerrung treten noch Ladungs/Orbital-Ordnungs Effekte auf, da die e_g -Elektronen Jahn-Teller-Energie gewinnen, wenn sie sich entlang der langen MnO_6 -Achse anlagern. Diese Effekte bestehen in einer zeitlichen Relaxation der Widerstände, starken Hysterese in den $R(H)$ -Messungen und einem Schalten der Widerstände durch hohe Ströme. Dies wurde auch bei den Ladungs/Orbital-ordnenden Systemen $\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$, $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$, $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ gefunden [93, 94, 95, 101, 103, 104]. Die Analogie zwischen den Transporteigenschaften dieser Systeme und dem Widerstandsverhalten der verspannten Filme deutet auf eine Ladungs/Orbital-Ordnung in den verspannten Filmen hin. Messungen wie resonante Röntgenstreuung und Neutro-

nenstreuung, mit denen die Ladungs/Orbital-Ordnung an den oben genannten Systemen festgestellt wurden, können wegen der geringen Masse der Filme nur schwer durchgeführt werden. Daher gibt der Vergleich mit diesen Systemen nur einen Hinweis, dass in den verspannten Filmen diese Ordnung vorhanden ist. Eine Ladungs/Orbital-Ordnung in den verspannten Manganat-Filmen entsteht, da durch den Gewinn von Jahn-Teller-Energie die e_g -Elektronen lokalisiert werden [7]. Die Messungen zeigen, dass bei den dotierten Manganaten eine Reihe von Phänomenen auftreten, die durch die starke Kopplung von Ladungs-, Spin- und Gitterdynamik entstehen [8].

Literaturverzeichnis

- [1] R. M. Kusters, J. Singleton, D. A. Keen, R. McGreevy, W. Hayes, *Physica B* **155**, 362 (1989)
- [2] R. von Helmolt, J. Wecker, K. Samwer, L. Haupt, K. Bärner, *J. Appl. Phys.* **76**, 6925 (1994)
- [3] S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, L.H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994)
- [4] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988)
- [5] P. Grünberg, *Phys. Bl.* **49**, 27 (1993)
- [6] G.A. Prinz, *Science* **282**, 1660 (1998)
- [7] A.J. Millis, *Nature* **392**, 149 (1998)
- [8] Y. Tokura, N.Nagaosa, *Science* **288**, 462 (2000)
- [9] H.Y. Hwang, S-W. Cheong, P.G. Radaelli, M. Maerzio, B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 914 (1995)
- [10] G. J. H. M. Rijnders, G. Koster, D. H. A. Blank, and H. Rogalla, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1888 (1997).
- [11] G.H. Jonker, J.H. van Santen, *Physica XVI*, **no 3**, 337 (1950)
- [12] J.H. van Santen, G.H. Jonker, *Physica XVI* **no 7-8**, 599 (1950)
- [13] C. N. R. Rao, B. Raveau: *Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and related Properties of Manganese Oxides*, World Scientific (1998)

- [14] S. Uhlenbruck *Transporteigenschaften von dotierten Manganaten*, Dissertation, Universität zu Köln (2000)
- [15] Y. Tokura und Y. Tomioka, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 1 (1999)
- [16] M.B. Salamon, M. Jaime, Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001)
- [17] V.M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII VIII* 1927-28
- [18] J.B. Goodenough, J. Appl. Phys. **81**, 5330 (1997)
- [19] F. Engelke, *Aufbau der Moleküle*, Teubner Verlag (1992)
- [20] J.B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, John Wiley & Sons, Inc. (1963)
- [21] C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951)
- [22] P.W. Anderson und H.Hasegawa, Phys. Rev. **100**, 675 (1955)
- [23] P.G. de Gennes, Phys. Rev. **118**, 141 (1960)
- [24] J.B. Goodenough, Phys. Rev. **100**, 564 (1955)
- [25] J.B. Goodenough und J.M. Longo in Landolt-Börnstein Neue Serie III/4a
- [26] D. I. Khomskii und G. A. Sawatzky, Sol. State. Comm. **102**, 87 (1997)
- [27] E.O. Wollan und W.C. Koehler, Phys. Rev. **100**, 545 (1955)
- [28] J. R. Sun, G. H. Rao, J. K. Liang, Appl. Phys. Lett. **70**, 1900 (1997)
- [29] Zhou Shengming, Zhu Hong, Shi Lei, Zhao Zongyan, Zhou Guien and Zhang Yuheng, J. Phys. Condens. Matter **11**, 6877 (1999)
- [30] A.J. Millis, P.B. Littlewood, A.K. Raychaudhuri, C.N.R. Rao, Phys. Rev. Lett. **74**, 5144 (1995)
- [31] A.J. Millis, B.I. Shraiman, R. Mueller, Phys. Rev. Lett. **77**, 175 (1996)
- [32] G. Zhao, K. Conder, H. Keller, K.A. Müller, Nature **381**, 676 (1996)
- [33] E. Müller-Hartmann, E. Dagotto, Phys. Rev. B **54**, R 6819 (1996)
- [34] M. Uehara, S. Mori, C.H. Chen, S.-W. Cheong, Nature **399**, 560 (1999)
- [35] J.M. Zuo, J. Tao, Phys. Rev. B **63**, 060407(R) (2001)
- [36] M. Fäth, S. Freisem, A.A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts, J.A. Mydosh, Science **285**, 1540 (1999)

- [37] M. Bibes, Ll. Balcells, S. Valencia, J. Fontcuberta, W. Wojcik, E. Jedryka, S. Nadolski, Phys. Rev. Lett. **87**, 067210 (2001)
- [38] A.J. Millis, T. Darling, A. Migliori, J. Appl. Phys. **83**, 1588 (1998)
- [39] Z. Fang, I.V. Solovyeu, K. Terakura, Phys. Rev. Lett. **84**, 3169 (2000)
- [40] Y. Konishi, Z. Fhang, M. Izumi, T. Manako, M. Kasai, H. Kuwahara, M. Kawasaki, K. Terakura, Y. Tokura, J. Phys. Soc. Jap. **68**, 3790 (1999)
- [41] S. Thienhaus, Diplomarbeit, Universität zu Köln (2000)
- [42] C. Höfener, Dissertation, Universität zu Köln (2000)
- [43] T. Kemen, Dissertation, Universität zu Köln, in Vorbereitung
- [44] J. Schuler, Dissertation, TU München, in Vorbereitung
- [45] Urs Schoop, Dissertation, Universität zu Köln (2000)
- [46] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, H. Koinuma, Science **266**, 1540 (1994)
- [47] G. Koster, B.L. Kropman, G.J.H.M. Rijnders, D.H.A. Blank, H. Rogalla, Appl. Phys. Lett. **73**, 2920 (1998)
- [48] T. Ohnishi, K. Takahashi, M. Nakamura, M. Kawasaki, M. Yoshimoto, H. Koinuma, Appl. Phys. Lett. **74**, 2531 (1999)
- [49] M. G. Lagally and D. E. Savage, MRS Bulletin XVIII(1), 24 (1993).
- [50] I. Bozovic and J. N. Eckstein, MRS Bulletin XX, 32 (1995).
- [51] P. K. Larsen and P. J. Dobson *Reflection High Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces*, eds (Plenum, London 1988)
- [52] W. Braun, *Applied RHEED*, Springer Tracts in Modern Physics 154, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1999).
- [53] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner Studienbücher (1994)
- [54] P.R. Pukite, P.I. Cohen, S. Batra, in *Reflection High Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces*, P. K. Larsen and P. J. Dobson eds (Plenum, London 1988) pp. 427-447.
- [55] J.L. Beeby, in *Reflection High Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces*, P. K. Larsen and P. J. Dobson eds (Plenum, London 1988) pp. 29-42.

- [56] W. Moritz, in *Reflection High Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces*, P. K. Larsen and P. J. Dobson eds (Plenum, London 1988) pp. 175-191.
- [57] S. Kikuchi, Jpn. J. Phys. **5**, 83 (1928)
- [58] M. G. Lagally, D. E. Savage, and M. C. Tringides, in *Reflection High Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces*, P. K. Larsen and P. J. Dobson eds (Plenum, London 1988) pp. 139-174.
- [59] G.J.J. Harris, B.A. Joyce, P.J. Dobson, Surf. Sci. **103**, L90 (1981)
- [60] W. Braun, *Applied RHEED*, Springer Tracts in Modern Physics 154, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1999) Kapitel 7.2.4
- [61] B.A. Joyce, J.H. Neave, J. Zhang, P.J. Dobson, in *Reflection High Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces*, P. K. Larsen and P. J. Dobson eds (Plenum, London 1988) pp. 397-417.
- [62] P.J. Dobson, B.A. Joyce, J.H. Neave, J. Crys. Growth **81**, 1 (1987)
- [63] C.S. Lent, P.I. Cohen, Surf. Sci. **139**, 121 (1984)
- [64] C. Recher, Diplomarbeit, Universität zu Köln (2000)
- [65] Z. Mitura, S.L. Dudarev, M.J. Whelan, Phys. Rev. B **57**, 6309 (1998)
- [66] J.H. Neave, B.A. Joyce, P.J. Dobson, N. Norton, Appl. Phys. A **31**, 1 (1983)
- [67] T. Shitara, D.D. Vvedensky, M.R. Wilby, J. Zhang, J.H. Neave, B.A. Joyce, Phys. Rev. B **46**, 6815 (1992)
- [68] U. Korte, P.M. Maksym, Phys. Rev. Lett. **78**, 2381 (1997)
- [69] S.L. Dudarev, D.D. Vvedensky, M.J. Whelan, Surf. Sci. **324**, 355 (1995)
- [70] D.H. Holmes, J.L. Sudijono, C.F. McConville, T.S. Jones, B.A. Joyce, Surf. Sci. **370**, L173 (1997)
- [71] S. Clarke, D.D. Vvedensky, Phys. Rev. Lett. **58**, 2235 (1987)
- [72] C. Heyn, T. Franke, R. Anton, M. Harsdorff, Phys. Rev. B **56**, 13483 (1997)
- [73] P.I. Cohen, P.R. Pukite, J.M. Van Hove, C.S. Lent, J. Vac. Sci. Technol. A **4**, 1251 (1986)
- [74] W. Braun, L. Däweritz, K.H. Ploog, Phys. Rev. Lett. **80**, 4935 (1998)
- [75] M. Lippmaa, N. Nakagawa, M. Kawasaki, S. Ohashi, Y. Inaguma, M. Itoh, M. Koinuma, Appl. Phys. Lett. **74**, 3543 (1999)

- [76] G. Koster, G.J.H.M. Rijnders, D.H.A. Blank, H. Rogalla, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3729 (1999)
- [77] F. Herbstritt, Diplomarbeit, Universität zu Köln (1998)
- [78] J. Kluge, Diplomarbeit, Universität zu Köln (1995)
- [79] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing, (1956)
- [80] V. Holý, U. Pietsch, T. Baumbach, *High-Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers*, Springer Tracts in Modern Physics 149 (1999)
- [81] H. Kiessig, *Annalen der Physik* **10**, 769 (1931)
- [82] B. Wiedenhorst, C. Höfener, Y. Lu, J. Klein, L. Alff, R. Gross, B.H. Freitag, W. Mader. *Appl. Phys. Lett.* **74**, (1999) 3636
- [83] R. Stömer, Dissertation, Universität Potsdam (1998)
- [84] M. Tolan, *X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films*, Springer Tracts in Modern Physics 148 (1999)
- [85] G. Carbone, Ph.D. thesis, MPI Stuttgart, in preperation
- [86] S.K. Sinha, *J. Phys. III France* **4**, 1543 (1994)
- [87] L.G. Parratt, *Phys. Rev.* **95**, 359 (1954)
- [88] M.G. Blamire, B.-S. Teo, J.H. Durrell, N.D. Mathur, Z.H. Barber, J.L. McManus Driscoll, L.F. Cohen, J.E. Evetts, *J. Magn. Magn. Mater.* **191**, 359 (1999)
- [89] W. Marti, P. Fischer, F. Altorfer, H.J. Scheel, M. Tadin, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 127 (1994)
- [90] T. Walter, K. Dörr, K.-H. Müller, D. Eckert, K. Nenkov, M. Hecker, M. Lehmann, L. Schultz, *J. Mag. Mag. Mat.* **222**, 175 (2000)
- [91] Amlan Biswas, M. Rajeswari, R. C. Srivastava, Y. H. Li, T. Venkatesan, R. L. Greene, A. J. Millis, *Phys. Rev. B* **61**, 9665 (2000)
- [92] Amlan Biswas, M. Rajeswari, R. C. Srivastava, T. Venkatesan, R. L. Greene, Q. Lu, A. L. de Lozanne, A. J. Millis, *Phys. Rev. B* **63**, 184424 (2001).
- [93] A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara, Y. Tokura, *Nature* **388**, 50 (1997)
- [94] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tokura, *J. Phys. Soc, Jpn.* **64**, 3626 1995

- [95] H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tokura, *Science* **270**, 961 (1995)
- [96] J. Aarts, S. Freisem, R. Hendrikx, H.W. Zandbergen, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2975 (1998)
- [97] J.Z. Sun, D.W. Abraham, R.A. Rao, C.B. Eom, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3017 (1999)
- [98] E. Gommert, H. Cerva, J. Wecker, K. Samwer, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 7073 (1999)
- [99] Y. Lu, J. Klein, C. Höfener, B. Wiedenhorst, J.B. Philipp, F. Herbstritt, A. Marx, L. Alff, R. Gross, *Phys. Rev. B* **62**, 15806 (2000)
- [100] J. Z. Sun, D. W. Abraham, R. A. Rao, and C. B. Eom, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3017 (1999).
- [101] V. N. Smolyaninova, C.R. Galley, R.L. Greene, cond-mat/9907087
- [102] K.H. Kim, M. Uehara, C. Hess, P.A. Sharma, S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2961 (2000)
- [103] M. Uehara, S.-W. Cheong, *Europhys. Lett.* **52**, 674 (2000)
- [104] P.G. Radaelli, D.E. Cox, M. Marezio, S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B* **55**, 3015 (1997)
- [105] V. Kiryukhin, D. Casa, J.P. Hill, B. Keimer, A. Vigliante, Y. Tomioka, Y. Tokura, *Nature* **386**, 813 (1997)
- [106] H. Yoshizawa, H. Kawano, Y. Tomioka, Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **52**, R13145 (1995)
- [107] M. Jullière, *Phys. Lett. A* **54**, 225 (1975)
- [108] T. Miyazaki, N. Tezuka, *J. Magn. Magn. Mat.* **139**, L231 (1995)
- [109] J.S. Moodera, L.R. Kinder, T.M. Wong, R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3273 (1995)
- [110] J.S. Moodera, J. Nassar, G. Mathon, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29**, 381 (1999)
- [111] Moon-Ho Jo, N.D. Mathur, N.K. Todd, M.G. Blamire, *Phys. Rev. B* **61**, R14905 (2000)
- [112] H.W. Zandbergen, S. Freisem, T. Nojima, J. Aarts, *Phys. Rev. B* **60**, 10259 (1999)

-
- [113] Q. Huang, A. Santoro, J.W. Lynn, R.W. Erwin, J.A. Borchers, J.L. Peng, K. Ghosh, R.L. Greene, *Phys. Rev. B* **58**, 2684 (1998)
 - [114] J.P. Hill, C.S. Nelson, M. v. Zimmermann, Y. J. Kim, Doon Gibbs, D. Casa, B. Keimer, Y. Murakami, C. Venkataraman, T. Gog, Y. Tomioka, Y. Tokura, V. Kiryukhin, T.Y Koo, S.-W. Cheong, cond-mat/0105064
 - [115] Z. Jirak, S. Krupica, Z. Simsa, M. Dlouha, S. Vratislava, *J. Magn. Magn. Mat.* **55**, 3015 (1997)
 - [116] T. Asaka, S. Tsutsumi, S. Yamada, T. Arima, C. Tsuruta, K. Kimoto, Y. Matsui, *Physica C* **357-360**, 313 (2001)

Teilpublikationen:

1. **On the nature of grain boundaries in the colossal magnetoresistance manganites**
J. Klein, C. Höfener, S. Uhlenbruck, L. Alff, B. Büchner, and R. Gross
Europhys. Lett. **47**, 371 (1999).
2. **In-situ monitoring of the growth of oxide thin films at high oxygen pressure**
J. Klein, C. Höfener, L. Alff, and R. Gross,
Supercond. Sci. Technol. **12**, 1023 (1999).
3. **Laser ablation of manganite thin films monitored by in situ RHEED**
J. Klein, C. Höfener, L. Alff, and R. Gross
J. Magn. Magn. Mat. **211**, 9 (2000).
4. **Coherently strained ultrathin films of doped manganites**
J. Klein, J. B. Philipp, D. Reisinger, L. Alff, R. Gross
akzeptiert in Physica Status Solidi
5. **Anisotropic transport properties in biaxially strained films of doped manganites**
J. Klein, J. B. Philipp, G. Carbone, A. Vigliante, L. Alff, and R. Gross
submitted to Phys. Rev. Lett. (June 2001).
6. **Heteroepitaxial growth of transition metal oxides using laser deposition with in-situ RHEED control**
R. Gross, J. Klein, B. Wiedenhorst, C. Höfener, J. B. Philipp, M. Schonecke, F. Herbstritt, L. Alff, Y. Lu, A. Marx, S. Schymon, S. Thienhaus
SPIE conference proceedings **4058**, 17 (2000).
7. **Large two-level magnetoresistance effect in doped manganite grain boundary junctions**
J.B. Philipp , C. Höfener , S. Thienhaus , J. Klein , L. Alff , R. Gross
Phys. Rev. B **62**, R9248 (2000)
8. **Voltage and temperature dependence of the grain boundary tunneling magnetoresistance in manganites**
C. Höfener, J.B. Philipp, J. Klein, L. Alff, A. Marx, B. Büchner, R. Gross
Europhys. Lett. **50**, 681 (2000)

9. **Strain effects and microstructure of epitaxial manganite thin films and heterostructures**
B. Wiedenhorst, C. Höfener, Y. Lu, J. Klein, L. Alff, R. Gross, B.H. Freitag, W. Mader.
Appl. Phys. Lett. **74**, 3636 (1999)
10. **Physics of grain boundaries in the colossal magnetoresistance manganites**
R. Gross, L. Alff, B. Büchner, B.H. Freitag, C. Höfener, J. Klein, Y. Lu, W. Mader, J.B. Philipp, M.S.R. Rao, P. Reutler, S. Ritter, S. Thienhaus, S. Uhlenbruck, B. Wiedenhorst,
J. Magn. Magn. Mat. **211**, 150 (2000)
11. **High-resolution transmission electron microscopy study on strained epitaxial manganite thin films and heterostructures**
B. Wiedenhorst, C. Höfener, Y. Lu, J. Klein, M.S.R. Rao, B.H. Freitag, W. Mader, L. Alff, R. Gross,
J. Magn. Magn. Mat. **211**, 16 (2000)
12. **Magnetoresistance of coherently strained $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ superlattices**
Yafeng Lu, J. Klein, C. Höfener, B. Wiedenhorst, L. Alff, R. Gross
Phys. Rev. B **62**, 15806 (2000)
13. **Magnetotransport studies and mechanism of Ho- and Y-doped $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$**
V. Ravindranath, M.S. Ramachandra Rao, G. Rangarajan, Yafeng Lu, J. Klein, R. Klingeler, S. Uhlenbruck, B. Büchner, R. Gross
Phys. Rev. B **63**, 184434 (2001)

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von den ab Seite 124 angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. R. Gross betreut worden.

Jürgen Klein

Lebenslauf

Name:	Jürgen Klein
Geburtsdatum:	12.5.1970
Geburtsort:	Monheim
Staatsangehörigkeit:	deutsch
1976-78	katholische Grundschule Monheim
1978-80	Gemeinschaftsgrundschule Leverkusen-Hitdorf
1980-89	Lise-Meitner-Gymnasium Leverkusen
8/89-10/90	Zivildienst im Städtischen Krankenhaus Leverkusen
11/90-10/91	Krankenpflegehelfer im Städtischen Krankenhaus Leverkusen
11/91-5/92	Praktikum bei Photo Sanders und GuP-Fotographie
10/92-1/98	Studium der Physik an der Universität zu Köln
3/97-heute	Betreuung des Anfängerpraktikums am II. Physikalischen Institut
3/97-1/98	studentische Hilfskraft am II. Physikalischen Institut
1/98	Diplom in Physik an der Universität zu Köln über: Korngrenzenkontakte in epitaktischen $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Filmen
2/98- heute	Promotionsstudiengang in Physik am II. Physikalischen Institut bei Herrn Prof. Gross
2/98-1/99	wissenschaftliche Hilfskraft am II. Physikalischen Institut
1/99-9/99	wissenschaftlicher Mitarbeiter am II. Physikalischen Institut
10/1999-heute	Stipendiat im Graduiertenkolleg Azentrische Kristalle

Danksagung

Zu dieser Arbeit haben eine Reihe von Leuten beigetragen. An dieser Stelle möchte ich diesen Menschen danken.

Mein Dank gilt Prof. Dr. R. Gross, der diese Arbeit betreut hat. Sein starkes Interesse an diesem Thema hat mich immer weiter voran gebracht. Prof. Dr. H. Micklitz danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens. Prof. Dr. L. Bohatý hat nicht nur den Prüfungsvorsitz übernommen, sondern ermöglichte mir auch die Teilnahme im Graduiertenkolleg *Azentrische Kristalle*. Auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei hiermit für die Förderung gedankt.

Sowohl die mechanische Werkstatt als auch die elektrische Werkstatt waren bei der stetigen Weiterentwicklung der Apparaturen entscheidend beteiligt.

Bei meinem Betreuer Priv.-Doz. Dr. Lambert Alff möchte ich mich für die regen Diskussionen rund um mein Thema und darüber hinaus bedanken, auch wenn er mich nie beim Squash gewinnen ließ. Meinem Vorgänger Conrad Höfener sei für die gute Zusammenarbeit und für die Vorleistungen, die er zu meinem Thema geleistet hat, gedankt. So ein großes Labor, wie es die Dünnschichtabteilung darstellt, kann nicht von einer Person allein betrieben werden. Daher gilt mein Dank allen Mitstreitern, die zum Funktionieren dieser Abteilung beigetragen haben. Dies ist zum einen die alte Tübinger Fraktion mit Thilo Bauch, Conrad Höfener, Urs Schoop und Stefan Weiss (Tschuldigung Conrad, ich weiß Du kommst aus Dortmund), zum anderen sind dies die *Neuen* Frank Herbstritt, Thomas Kemen, Boris Philipp, Daniel Reisinger, Mitja Schonecke, Jürgen Schuler und Bettina Welter. Boriiiis (mit drei i!) Philipp hat als Meister der Messautomatisierung einen Teil der Widerstandsmessungen übernommen und mir zudem für meine Besuche in München Asyl gewährt. Seitdem Mitja Schonecke auch nach München geflohen ist, muss ich alleine zum Institut radeln. Meinem Mitstreiter vom erstem Semester an, Thomas Kemen, wünsche ich noch vergnügliche Wochen beim Zusammenschreiben. Meinen Diplomanden Said Afilal und Sigurd Thienhaus danke ich für die Erfahrungen, die ich als Betreuer sammeln durfte. Sigurd Thienhaus wagte in seiner Arbeit die ersten Schritte auf dem komplexen Themengebiet der Heterostrukturen. Bernd Wiedenhorst und Christopher Recher danke ich für die TEM-Aufnahmen und damit für den *Einblick* in die Heterostrukturen.

Thanks to the x-ray experts from the MPI Stuttgart Dr. Assunta Vigliante and Gerardina Carbone for the magnetization and x-ray measurements they made. I always enjoyed the discussions about x-rays and strained films.

Zum Schluss möchte ich Gaby Kaufmann, derentwegen die Sonne scheint, und meiner Familie für die Unterstützung und die aufgebrachte Geduld danken.